

UNIVERSITE DE GENEVE
Département de chimie
minérale et analytique

Faculté des sciences
Prof. Denys Monnier

OXYDATION PAR CATALYSE HETEROGENE
DE TRACES D'ETHANOL EN PHASE GAZEUSE
A TEMPERATURE AMBIANTE

EN VUE D'UN DOSAGE DE L'ETHANOL DANS L'HALEINE

T H E S E

présentée à la Faculté des sciences
de l'Université de Genève
pour obtenir le grade de docteur ès sciences chimiques

par

Monique MEYER
de Genève

Thèse No 1568-¹

GENEVE
Imprimerie de la Section de Physique
1974

UNIVERSITE DE GENEVE
Département de chimie
minérale et analytique

Faculté des sciences
Prof. Denys Monnier

OXYDATION PAR CATALYSE HETEROGENE
DE TRACES D'ETHANOL EN PHASE GAZEUSE
A TEMPERATURE AMBIANTE

EN VUE D'UN DOSAGE DE L'ETHANOL DANS L'HALEINE

T H E S E

présentée à la Faculté des sciences
de l'Université de Genève
pour obtenir le grade de docteur ès sciences chimiques

par

Monique MEYER

de Genève

Thèse No 1568-¹

GENEVE
Imprimerie de la Section de Physique
1974

La faculté des sciences, sur le préavis du professeur Denys MONNIER, directeur de thèse, et d'une commission composée du professeur D. JANJIC et du docteur R. SABA, autorise l'impression de la présente thèse, sans exprimer d'opinion sur les propositions qui y sont énoncées.

Genève, le 15 juin 1972

Le Doyen:
Marc Vuagnat

Thèse No 1568-¹

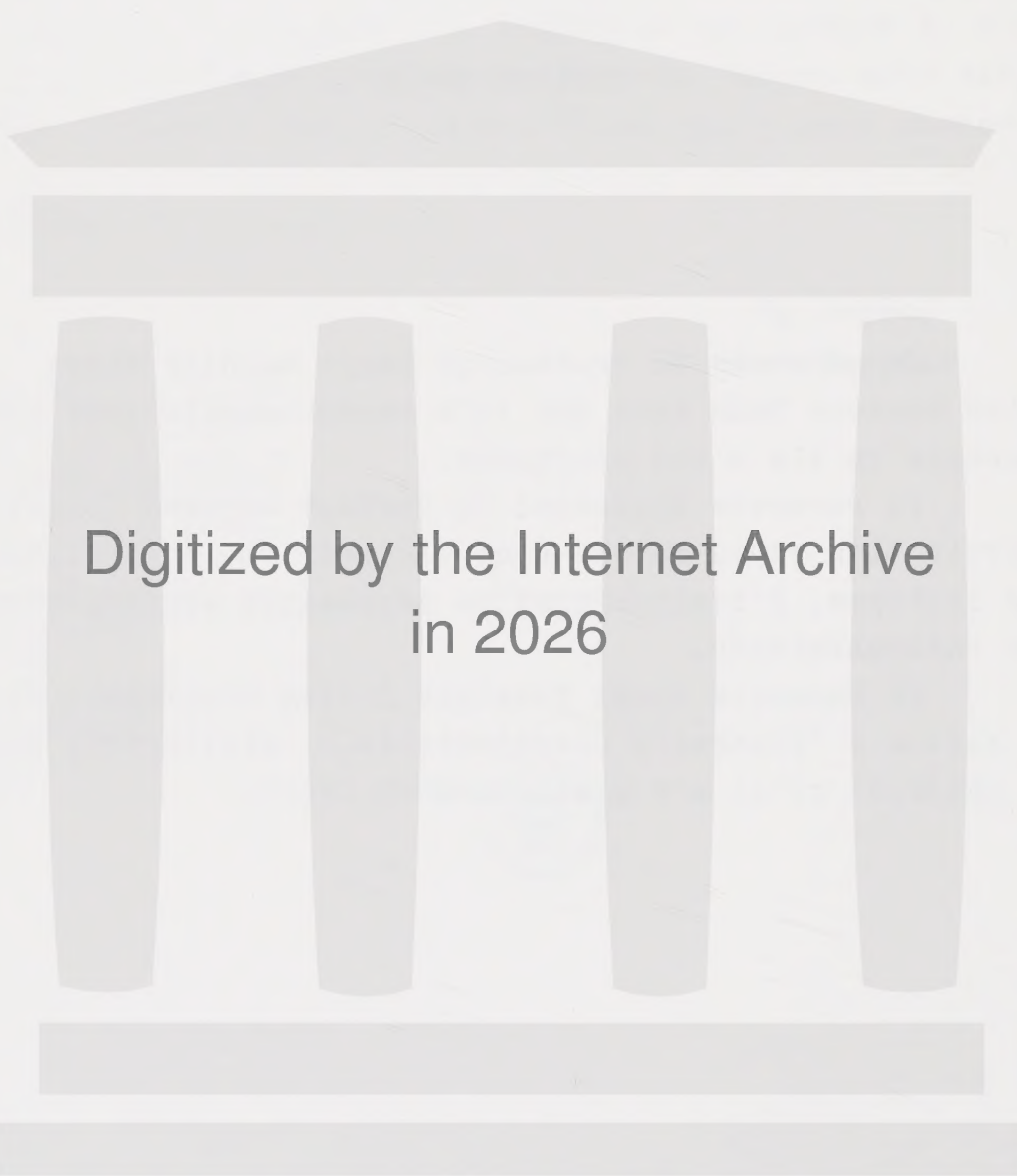


REMERCIEMENTS

Je présente au Professeur Denys Monnier ainsi qu'au Docteur Reda Saba mes vifs remerciements pour les conseils qu'ils m'ont prodigués.

Je remercie également le Docteur Raymond Collet d'avoir bien voulu mettre à ma disposition, au Pavillon des Isotopes, l'instrumentation nécessaire aux expériences radiochimiques.

Je remercie aussi Monsieur Lucien Etzlinger, de la Maison : "Appareils Electroniques L. Etzlinger", pour le matériel qu'il m'a gracieusement fourni.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545902_0012

Chapitre 1

INTRODUCTION

Le dosage de l'éthanol dans l'haleine présente un intérêt certain car il constitue une détermination indirecte de l'alcoolémie en raison de l'équilibre s'établissant entre le sang et les poumons : on admet généralement qu'un ml de sang contient la même quantité d'éthanol que 2100 ml d'air alvéolaire (1) (2).

Cependant, les conditions requises pour ce dosage le rendent très difficile à réaliser; ces conditions sont les suivantes :

- Les réactions mises en jeu doivent être assez rapides pour se développer dans un temps n'excédant pas quelques minutes.
- Elles doivent s'effectuer à température ambiante.
- Le produit de réaction terminal doit agir sur un indicateur coloré de sorte qu'il devienne visible sur le tube détecteur.
- La longueur de la portion de tube ayant changé de couleur doit être reproductible et proportionnelle à la concentration en éthanol de l'haleine.
- Les réactions mises en jeu doivent être suffisamment sensibles : pour un sujet présentant une alcoolémie de 0.75 ‰ par exemple, la quantité totale d'éthanol à doser dans un volume de 430 ± 30 ml (§ 3.1.1.) est de 163 ± 12 µg si l'on admet pour cette alcoolémie une concentration d'éthanol dans l'air alvéolaire égale à 0.38 µg/ml (§ 3.3.1.2.)
- Tout système réactionnel impliquant des opérations telles qu'une extraction, une agitation ou l'adjonction successive de réactifs doit être exclu : la seule manipulation admise étant de faire passer l'haleine sur le tube détecteur.

- les réactifs doivent s'accommoder, pour certains du moins, d'être déposés sur un support adéquat et pouvoir réagir avec des substances se trouvant dans une phase gazeuse mobile.
- Ils doivent être insensibles à l'anhydride carbonique présent dans l'haleine.
- Ils doivent, dans les conditions choisies, être non seulement stables individuellement pendant plusieurs mois, mais pouvoir être présents ensemble sur un même tube détecteur pendant ce même espace de temps sans réagir les uns sur les autres.
- Ils doivent être aussi peu corrosifs ou toxiques que possible pour que les tubes détecteurs puissent être préparés, stockés et manipulés sans précautions excessives.
- Les réactifs, les dimensions du tube détecteur ainsi que la nature du support doivent être choisis de façon à ne pas offrir au passage de l'haleine une résistance mécanique trop grande.
- Les réactifs et le support doivent aussi être choisis en vue d'une fabrication en série de tubes détecteurs peu coûteux.

Chapitre 2

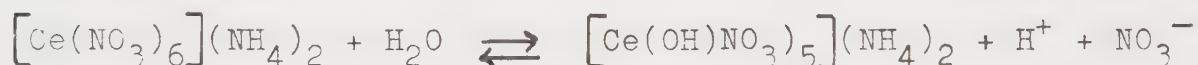
CHOIX D'UN SYSTEME D'OXYDATION DE L'ETHANOL

2.1. Choix du cérinitrate d'ammonium : $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6](\text{NH}_4)_2$ comme agent oxydant de l'éthanol

Ce composé hexacoordiné du cérium IV présente la particularité d'oxyder l'éthanol après l'avoir complexé sous forme d'un dérivé de couleur rouge, ce qui permet de l'envisager, pour doser l'éthanol, soit comme complexant, soit comme oxydant.

2.1.1. Le cérinitrate d'ammonium en solution aqueuse

- En milieu aqueux, le cérinitrate d'ammonium subit l'hydroxylation ci-dessous (3) (4) :



(une solution 0.1 molaire correspondant à un pH de 1)

- Contrairement aux solutions concentrées [de 667 g/l par exemple (5) (6)] qui sont très stables dans le temps, les solutions aqueuses diluées de cérinitrate d'ammonium évoluent rapidement (6) :

Elles subissent les hydroxylations successives qu'on observe en titrant, par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium, du cérinitrate dissous dans l'eau : à partir de $[\text{Ce}(\text{OH})(\text{NO}_3)_5]^-$ et en passant en cours de titration par le composé intermédiaire encore soluble $[\text{Ce}(\text{OH})_2(\text{NO}_3)_4]^{--}$, on obtient en fin de titration de l'hydroxyde cérique $\text{Ce}(\text{OH})_4$ qui précipite (4).

2.1.2. Complexation de l'éthanol par le cérinitrate d'ammonium

Cette réaction de complexation est pratiquement immédiate à froid (5) (7) (8) (9) (3) (6).

Elle est utilisée pour doser l'éthanol dans divers milieux : en solution aqueuse (9), dans la bière (3), dans l'éther éthylique (5) par exemple.

Le complexe est coloré en rouge [mesures photométriques effectuées à 475 (6), 480 (3) ou 486 (8) (7) nm]; malheureusement, cette coloration est très faible, le coefficient d'extinction moléculaire étant d'environ 10.

2.1.2.1. Formation du complexe rouge : $[\text{Ce}(\text{OC}_2\text{H}_5)(\text{NO}_3)_5](\text{NH}_4)_2$

- L'introduction d'éthanol dans une solution aqueuse de cérinite d'ammonium provoque, dans la molécule du complexe cérinique monohydroxylé, une substitution (3) du groupement hydroxyle par un groupement éthoxy aboutissant à la formation du complexe rouge 1 : 1 éthanol - cérinite (10).



- L'hydroxylation du cérinite d'ammonium observée en milieu aqueux ne constitue cependant pas une étape indispensable à la formation du complexe éthanolique : celui-ci peut se former directement en milieu non aqueux, en dissolvant par exemple du cérinite d'ammonium dans l'éthanol (4).

2.1.2.2. Stabilité du complexe rouge

- La stabilité dans le temps du complexe rouge est extrêmement grande en l'absence d'eau, lorsque le cérinite d'ammonium est dissous dans l'éthanol, le pH étant plus petit que 1 (4). Les formes polysubstituées par le groupement éthoxy peuvent toutefois exister (11) : on les obtient à partir du complexe rouge $[\text{Ce}(\text{OC}_2\text{H}_5)(\text{NO}_3)_5](\text{NH}_4)_2$ et par l'intermédiaire du composé $[\text{Ce}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2(\text{NO}_3)_4](\text{NH}_4)_2$ en titrant une solution éthanolique de cérinite d'ammonium par de l'éthylate de sodium dissous dans l'éthanol (4).
- En milieu aqueux, le complexe rouge présente une grande instabilité en raison d'une oxydation de l'éthanol par le cérium IV (5) (6) (4) (11).

2.1.3. Oxydation de l'éthanol par le cérinitrate d'ammonium

- Si nous admettons, pour cette oxydation effectuée à température ambiante, un processus du même type que celui passant par le complexe rouge analogue hexaperchloraté $[\text{Ce}(\text{OC}_2\text{H}_5)(\text{ClO}_4)_5]^{--}$ (11), nous pouvons proposer le mécanisme réactionnel suivant :

Au cours d'une première étape, impliquant la destruction d'une molécule de complexe rouge, un ion cérique Ce^{+4} se réduisant en ion céreux Ce^{+3} oxyderait une molécule d'éthanol en un ion ou radical transitoire.

Au cours d'une deuxième étape, cette particule serait oxydée en acétaldéhyde alors qu'un deuxième ion cérique serait réduit.

La réaction résultante de ces deux étapes s'écrirait donc de la manière suivante :



Une oxydation ultérieure en acide acétique serait toutefois possible dans une faible mesure en présence d'une concentration suffisante en cérinitrate d'ammonium.

- Afin de déceler la présence d'acétaldéhyde comme produit d'oxydation, nous effectuons sur les vapeurs d'une solution aqueuse bouillante de cérinitrate d'ammonium et d'éthanol fraîchement préparée, le test nitroprussiate de sodium - morpholine (12) : nous obtenons une réponse positive alors qu'un test à blanc effectué en l'absence de cérinitrate est négatif. L'instabilité du complexe rouge correspond donc bien, à température élevée du moins, à une réaction d'oxydation de l'éthanol en acétaldéhyde.

- Conclusion :

En raison de la trop faible coloration du complexe rouge, nous ne pouvons l'utiliser pour doser l'éthanol.

Si nous admettons toutefois que l'effet de la chaleur, qui nous a permis de révéler la présence d'acétaldéhyde dans les produits réactionnels, ne fait que rendre plus rapide un processus oxy-

nant se produisant déjà à température ambiante et se manifestant par l'instabilité du complexe rouge, nous pouvons envisager le choix du cérinitrate d'ammonium comme réactif d'oxydation de l'éthanol dont la teneur serait alors indirectement déterminée par le dosage de l'acétaldéhyde produit.

Cependant, dans les conditions qui nous sont imposées, un tel mode de dosage n'est possible que si nous parvenons à trouver un catalyseur d'oxydation capable de rendre pratiquement instantané à température ambiante ce processus réactionnel.

2.2. Choix d'un catalyseur d'oxydation : le palladium (Pd^0) sur sulfate de baryum

2.2.1. Expérience préliminaire

Une expérience préliminaire nous permet de démontrer, en mettant en évidence au moyen du réactif nitroprussiate de sodium - morpholine (12) l'acétaldéhyde produit, qu'un certain nombre de catalyseurs indiqués sur le tableau 1 sont capables d'accélérer à température ambiante l'oxydation de l'éthanol en acétaldéhyde : une réaction plus ou moins intense se manifeste dans un espace de temps compris entre 1 et 5 minutes suivant le catalyseur utilisé tandis qu'elle ne se produit pas au cours d'un test similaire effectué en l'absence de catalyseur.

2.2.2. Expérience quantitative

Nous effectuons ensuite une seconde expérience destinée à révéler parmi ces catalyseurs le plus efficace dans nos conditions de travail, c'est-à-dire celui qui, à partir d'une même phase gazeuse d'éthanol, produit dans un temps donné la plus grande quantité d'acétaldéhyde.

- Les vapeurs à oxyder provenant d'un simulateur (§ 3.3.) fournissent une phase gazeuse d'éthanol correspondant à l'haleine d'un sujet présentant une alcoolémie de 1 ‰ (§ 3.3.1.2.)
- L'expérience consiste à faire passer en 3 minutes les vapeurs alcoolisées prélevées du simulateur au moyen d'un sac de plas-

tique, dont le volume est de 430 ± 30 ml (§ 3.1.1.), à travers un tube oxydant surmonté d'un tube détecteur d'aldéhyde (voir figure 1).

- Le tube oxydant, dont le diamètre intérieur est de 5 mm, contient 0.2 grammes de mélange oxydant : réactif solide homogène constitué de 85 % de cérinitrate d'ammonium et 15 % de catalyseur.
 - Le tube détecteur d'aldéhyde, dont il sera question au chapitre 7, est préparé selon § 7.1.2. : il contient un support de silicagel imprégné de chlorure d'hydroxylammonium et de bleu de thymol.
 - Cinq essais sont effectués pour chaque catalyseur.
 - Pour chaque essai, l'efficacité du catalyseur testé est mise en évidence sur le tube détecteur d'aldéhyde par la longueur exprimée en millimètres de la portion de tube virée au rouge.
 - Les résultats sont donnés sur le tableau 1.
- Il ressort de cette expérience que, parmi les catalyseurs testés, le palladium métallique à 10 % sur du sulfate de baryum s'avère le plus efficace: c'est donc celui que nous utiliserons dans la suite de nos recherches.

Remarque :

Nous éliminons l'oxyde de platine IV, en raison de son prix.

Tableau 1

Choix d'un catalyseur d'oxydation

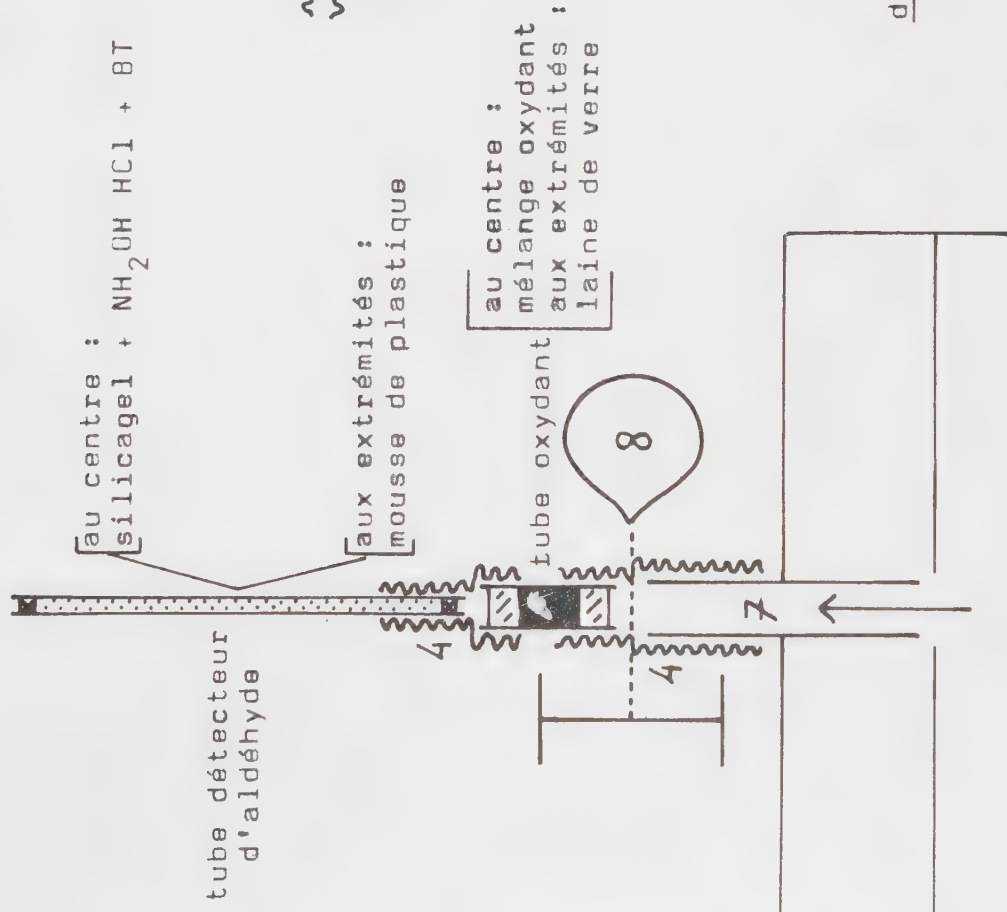
Catalyseur	Longueur de la zone rouge (mm)	
	x_i	$\bar{x}$
Palladium 5 % sur oxyde d'aluminium	9 10 11 11 11	10
Palladium 10 % sur oxyde d'aluminium	8 10 10 10 10	10
Palladium 10 % sur carbonate de calcium	6 6 6 6 7	6
Palladium 10 % sur sulfate de baryum	14 16 18 17 16	16
Palladium 10 % sur charbon actif	Traces très faibles Traces très faibles Traces faibles Traces faibles Traces très faibles	Traces très faibles
Oxyde de cuivre et chrome	0 1 1 1 1	1
Oxyde de palladium (85 % Pd)	14 14 11 13 12	13
Oxyde de platine IV (81 % Pt)	15 16 16 14 14	15

Figure 1 B (dimensions réelles)

Oxydation des vapeurs d'éthanol

et

Dosage de l'acétaldéhyde formé



Legende

- 1 solution aqueuse d'éthanol
- 2 entrée de l'air
- 3 sortie des vapeurs d'éthanol
- 4 latex
- 5 tube de polyéthylène
- 6 valve d'entrée
- 7 tubulure de sortie
- 8 pince de Mohr
- en A : fermée
- en B : ouverte

simulateur

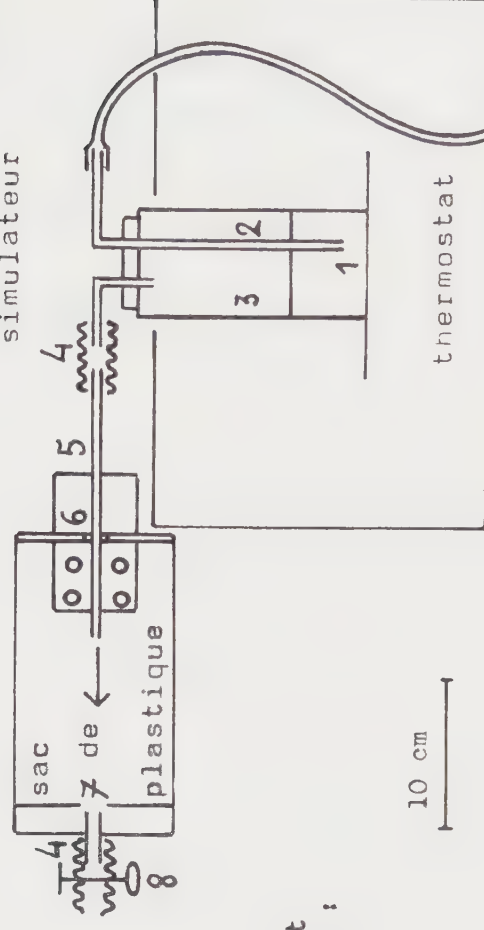


Figure 1 A

Introduction dans le sac de plastique
des vapeurs d'éthanol provenant du simulateur

pompe
foulante

Chapitre 3

ETUDE ANALYTIQUE PAR CHROMATOGRAPHIE GAZEUSE
DE L'ETHANOL, DE L'ACÉTALDEHYDE ET DE L'ACIDE ACÉTIQUE3.1. Appareillage et mode opératoire3.1.1. Appareillage

- Nous avons à disposition, au cours de ce travail, un gaz - chromatographe à deux colonnes : Pye série 104 modèle 64 équipé de deux détecteurs à ionisation de flamme.

Les colonnes de verre ont une longueur de 1.5 m et un diamètre intérieur de 4 mm.

En plus des injecteurs assurant l'admission des substances liquides sur l'une ou l'autre des colonnes, nous disposons d'une valve d'entrée spéciale pourvue de boucles interchangeables de diverses capacités (1, 2, 5 et 10 ml) pour envoyer sur l'une des deux colonnes des volumes définis d'échantillons gazeux.

Les substances détectées sont mises en évidence par un enregistreur Philips PM 8000 couplé au chromatographe et muni d'un intégrateur mécanique Disc modèle 257.

- Un simulateur (Appareils électroniques L. Etzlinger, Genève), dont la description est donnée au § 3.3. est maintenu à température déterminée par un thermostat MGW Lauda type NBD 8/17; il nous permet d'obtenir en phase gazeuse de l'éthanol, de l'acétaldéhyde et même, à l'échelle qualitative, de l'acide acétique.
- L'injection d'échantillons liquides est effectuée au moyen d'une seringue Hamilton de 10 µl ou d'une seringue S.G.E. de 5 µl.
- Les échantillons gazeux sont injectés par l'intermédiaire de sacs de plastique (fabrication L. Etzlinger, Genève) constitués par du polyéthylène revêtu d'hostaphan PE 1275 fourni par la Maison Omnipack. Ces sacs sont munis d'une valve d'entrée

pour les vapeurs provenant du simulateur et d'une tubulure de sortie permettant de les vider à travers le système d'admission du chromatographe (voir figure 1 A § 2.2.2.).

Au cours de deux séries d'essais, nous déterminons, par déplacement d'un volume d'eau correspondant, la capacité de ces sacs de plastique en procédant de la manière suivante :

Nous les remplissons de la même façon que lors des expériences ultérieures (§ 3.3.) à l'aide du simulateur contenant, au lieu d'une solution d'éthanol ou d'acétaldéhyde, 200 ml d'eau.

Nous les vidons ensuite, à l'aide d'un fin tube de verre recourbé, dans un cylindre gradué de 500 ml rempli d'eau et plongé en position renversée dans une cuve contenant également de l'eau.

Au cours d'une première expérience, la capacité des sacs de plastique est déterminée au moyen de 25 d'entr'eux à raison d'une mesure par sac.

Une seconde expérience comportant 25 mesures de volume sur un même sac démontre, par comparaison avec la première expérience, que la dispersion des valeurs obtenues résulte probablement d'une élasticité des parois constituant les sacs, plutôt que d'une différence appréciable de leurs surfaces.

En effet l'écart-type et les limites de confiance obtenus sont sensiblement égaux pour la première et la deuxième expérience, leurs valeurs respectives étant :

$$s_{x_i} = \pm 15 \text{ ml}$$

$$L_c \quad (P=95\%) = 430 \pm 30 \text{ ml}$$

et

$$s_{x_i} = \pm 16 \text{ ml}$$

$$L_c \quad (P=95\%) = 429 \pm 33 \text{ ml}$$

3.1.2. Mode opératoire

Pour permettre l'analyse simultanée d'éthanol, d'acétaldéhyde et peut-être d'acide acétique (dans le cas d'une oxydation plus poussée de l'éthanol), nous travaillons dans les conditions expérimentales suivantes :

- Les deux colonnes contiennent du Porapak Q d'une granulométrie de 100 à 120 mesh; ce remplissage relativement peu polaire a l'avantage de permettre une détermination quantitative de l'éthanol, de l'acétaldéhyde et même, à un degré de précision moindre, de l'acide acétique sans que la présence d'eau constitue un facteur gênant.
- La température du four doit être assez élevée pour que les pics relatifs aux trois substances présentent le maximum de sensibilité et de reproductibilité avec un temps de rétention réduit au minimum, mais pas trop élevée pour que les trois pics soient parfaitement séparés entre eux et séparés également de la perturbation causée par l'eau communément appelée "pic d'eau" : nous fixons donc à 140 °C la température isotherme du four. Toutefois, dans le but de diminuer les temps de rétention, nous élevons généralement cette température à 150 °C lors des injections individuelles d'éthanol et d'acétaldéhyde pour autant que l'on travaille, dans ce dernier cas, à sensibilité suffisamment faible pour que le "pic d'eau" ne soit pas gênant.
- Le débit de l'azote, gaz porteur, est de 45 ml par minute.
- Les injecteurs sont chauffés à 200 °C.
- Le volume des échantillons gazeux est de 10 ml (boucle de 10 ml), ce qui nous permet une comparaison à sensibilité égale avec les solutions de référence injectées.
- Les deux détecteurs sont alimentés en hydrogène à raison de 45 ml par minute et en air comprimé à raison de 700 ml par minute. Leur température est fixée à 200 °C.
- L'intégrateur couplé au chromatographe assure la détermination quantitative des substances injectées : la surface du pic enregistré exprimée en unités Disc étant proportionnelle à la quantité de substance injectée.
Les résultats sont donnés à une demi-unité Disc près.
- Les solutions utilisées sont des étalons aqueux d'éthanol Merck de différentes concentrations livrés en ampoules de 1 ml et des dilutions aqueuses d'acétaldéhyde puriss Fluka ou d'acide acétique pro anal. Merck.
- Les phases gazeuses utilisées sont préparées à partir d'éthanol

pro anal. Merck ou d'acétaldéhyde puriss Fluka en solutions aqueuses.

- La figure 2 représente le chromatogramme obtenu par injection d'une solution contenant, dans un volume de 5 μ l, une même quantité de 5 μ g d'acétaldéhyde, d'éthanol et d'acide acétique. [Le Porapak Q a été préalablement saturé en injectant à deux reprises 10 μ g d'acide acétique (§ 3.2.1.3.)].

3.2. Etude en phase aqueuse

3.2.1. Courbes d'étalonnage de l'éthanol, de l'acétaldéhyde et de l'acide acétique

Afin de pouvoir établir ces courbes, nous ramenons toutes les surfaces à une même sensibilité.

3.2.1.1. Courbe de l'éthanol

- La température du four est de 150 °C.
Neuf échantillons correspondent à des quantités différentes d'éthanol.
Pour chaque échantillon, nous effectuons 5 injections.
- Les résultats sont donnés sur le tableau 2 et la figure 3.
- Nous constatons que la fonction reliant la surface du pic à la quantité injectée est linéaire dans les conditions de l'expérience : le coefficient de corrélation (calculé sur les valeurs individuelles) de la droite passant par l'origine est de 0.998.

3.2.1.2. Courbe de l'acétaldéhyde

- La température du four est de 150 °C.
Cinq échantillons représentent des quantités différentes d'acétaldéhyde.
Nous effectuons 10 injections par échantillon.
- Les résultats sont donnés sur le tableau 3 et la figure 4.
- Nous constatons que la fonction reliant la surface du pic à la quantité injectée est linéaire dans les conditions de l'expérien-

Figure 2

acétaldéhyde

5 μ g

Chromatogramme de l'acétaldéhyde, de l'éthanol
et de l'acide acétique

éthanol

5 μ g

Conditions :

température ($^{\circ}$ C) du four : 140
des injecteurs : 200
des détecteurs : 200

débit (ml/minute) de l'azote : 45
de l'hydrogène : 45
de l'air : 700

AS = $20 \cdot 10^2$

Vitesse d'enregistrement = 1 cm/minute

acide acétique

5 μ g

"pic d'eau"

injection

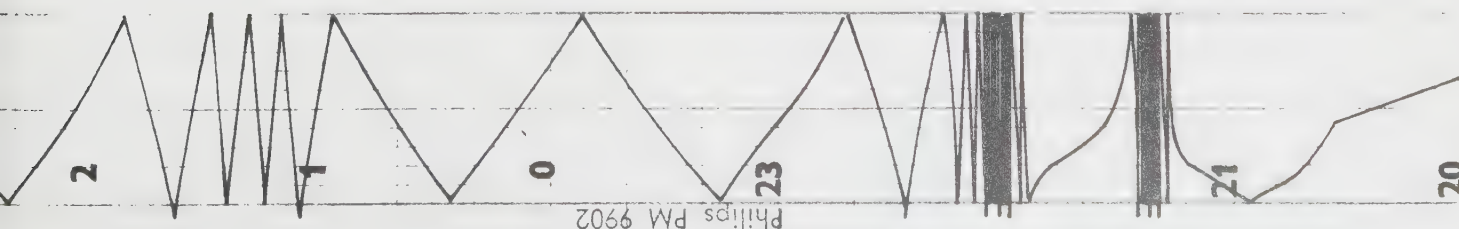


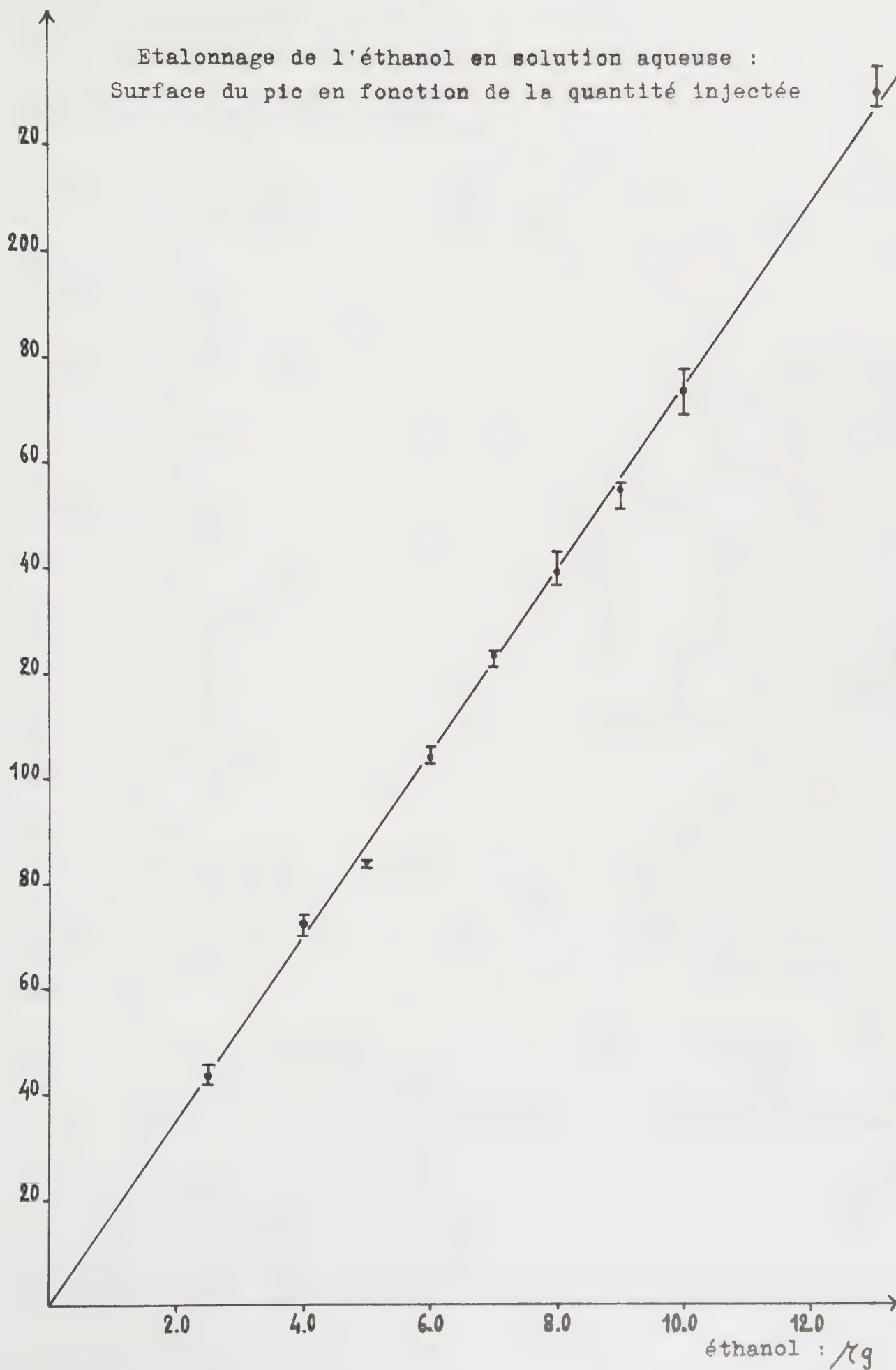
Tableau 2

Etalonnage de l'éthanol en solution aqueuse :
Surface du pic en fonction de la quantité injectée

Solutions CH ₃ CH ₂ OH			Surfaces (calculées pour AS = 50.10 ²)	
Concentration mg/ml	Volume μl	Quantité μg	x _i	$\bar{x}$
0.5	5.0	2.5	44.5 42.0 42.0 44.0 45.5	43.5
1.0	4.0	4.0	72.5 73.5 74.0 73.0 70.0	72.5
1.0	5.0	5.0	83.0 83.5 84.5 84.5 84.5	84.0
1.2	5.0	6.0	103.0 104.0 103.0 106.0 105.0	104.0
1.4	5.0	7.0	121.5 124.0 123.0 124.5 124.0	123.5
1.6	5.0	8.0	137.0 139.5 137.5 140.5 143.5	139.5
1.8	5.0	9.0	154.5 155.5 156.0 151.5 156.5	155.0
2.0	5.0	10.0	175.0 178.0 169.5 174.0 174.5	174.0
2.6	5.0	13.0	227.5 232.0 235.0 227.5 228.5	230.0

Surfaces

Figure 3



ce : le coefficient de corrélation (calculé sur les valeurs individuelles) de la droite passant par l'origine est de 0.999.

3.2.1.3. Courbe de l'acide acétique

- La température du four est de 140 °C.
Cinq échantillons représentent des quantités différentes d'acide acétique.
Nous effectuons 3 injections par échantillon.
- Afin d'empêcher que les pics relatifs aux 2 premières injections aient une surface trop faible en raison de la tendance que présente le Porapak Q de retenir dans une certaine mesure l'acide acétique (tendance encore plus marquée à 180 °C qu'à 140 °C), nous en injectons à deux reprises 10.0 µg pour "préparer" la colonne avant d'effectuer l'expérience.
Cette rétention excessive de l'acide acétique laisse prévoir quelques difficultés quant à sa détermination en faibles quantités; malheureusement, la présence de vapeur d'eau dans le milieu gazeux que nous devons étudier ne nous permet pas d'envisager l'utilisation d'une colonne plus spécifique : nous verrons par la suite que même le remplacement du Porapak Q par du Porapak Q silanisé moins polaire n'est pas possible dans nos conditions de travail.
- Les résultats sont donnés sur le tableau 4 et la figure 5.
- Nous constatons que la fonction reliant la surface du pic à la quantité injectée est linéaire dans les conditions de l'expérience : le coefficient de corrélation (calculé sur les valeurs individuelles) de la droite passant par l'origine est de 0.992.

3.2.2. Détermination par rapport à des solutions d'éthanol

3.2.2.1. Détermination de l'acétaldéhyde : Etablissement de K_1

Nous nous proposons de fixer la valeur numérique d'un coefficient de proportionnalité K_1 afin de pouvoir, au cours des expériences d'oxydation, rapporter non seulement l'éthanol mais également l'acétaldéhyde à une même solution d'éthanol servant de référence.

Tableau 3 Etalonnage de l'acétaldéhyde en solution aqueuse :
Surface du pic en fonction de la quantité injectée

Solutions CH ₃ CHO			Surfaces (calculées pour AS=50.10 ²)	
Concentration mg/ml	Volume μl	Quantité μg	x _i	$\bar{x}$
0.5	5.0	2.5	29.0	29.0
			28.5	
			29.0	
			29.0	
			29.5	
			29.0	
			29.5	
			29.5	
			29.5	
			28.5	
1.0	5.0	5.0	58.0	57.0
			58.0	
			59.5	
			57.0	
			57.0	
			57.0	
			57.0	
			56.0	
			58.0	
			57.0	
1.5	5.0	7.5	86.5	86.0
			89.5	
			87.0	
			84.5	
			84.0	
			87.5	
			87.0	
			86.0	
			85.0	
			85.5	
2.0	5.0	10.0	117.0	113.5
			115.0	
			115.5	
			114.5	
			112.5	
			114.0	
			116.0	
			111.0	
			111.0	
			110.0	
2.5	5.0	12.5	143.0	143.5
			143.5	
			142.0	
			141.5	
			145.0	
			144.5	
			142.5	
			143.0	
			147.5	
			144.0	

Figure 4

Etalonnage de l'acétaldéhyde en solution aqueuse :

Surface du pic en fonction de la quantité injectée

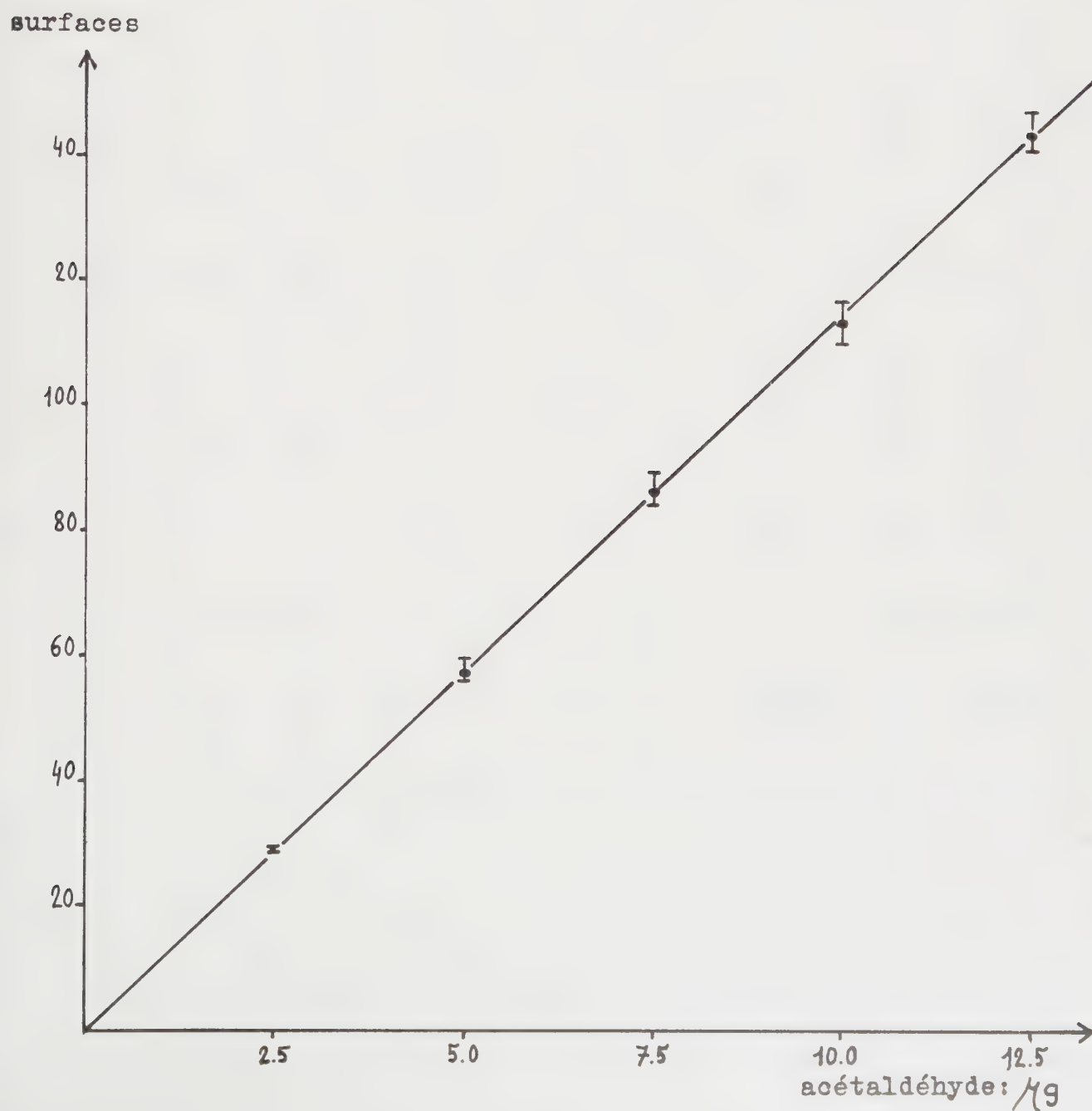


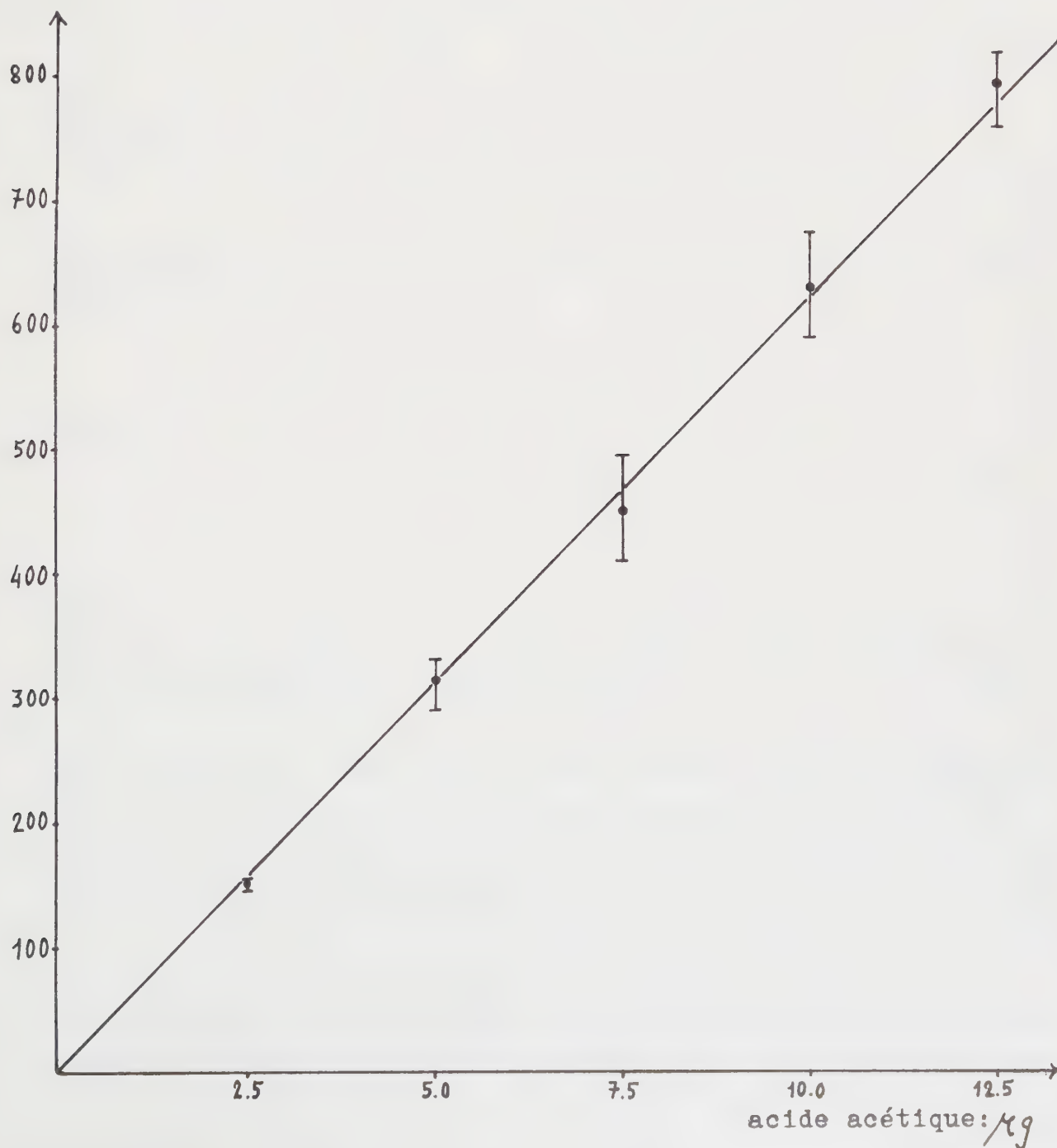
Tableau 4 Etalonnage de l'acide acétique en solution aqueuse:
 Surface du pic en fonction de la quantité injectée

Solutions CH_3COOH			Surfaces	
Concentration mg/ml	Volume μl	Quantité μg	(calculées pour $\text{AS} = 5 \cdot 10^2$)	
			x_i	$\bar{x}$
0.5	5.0	2.5	145.0 149.0 155.5	150.0
1.0	5.0	5.0	292.0 332.0 322.5	315.5
1.5	5.0	7.5	454.0 408.5 494.5	452.5
2.0	5.0	10.0	677.5 590.0 626.5	631.5
2.5	5.0	12.5	808.5 821.5 758.5	796.0

Figure 5

Etalonnage de l'acide acétique en solution aqueuse :
Surface du pic en fonction de la quantité injectée

surfaces



Etant donné la linéarité de la fonction reliant, aussi bien pour l'acétaldéhyde que pour l'éthanol, la surface du pic à la quantité de substance injectée, nous pouvons poser les deux relations suivantes (l'indice ald et l'indice et représentant respectivement l'acétaldéhyde et l'éthanol).

$$\frac{Q_{ald}}{S_{ald}} = k_{ald} \quad 1)$$

$$\frac{Q_{et}}{S_{et}} = k_{et} \quad 2)$$

En posant : $\frac{k_{ald}}{k_{et}} = K_1$

et en remplaçant k_{ald} et k_{et} par leur valeur dans 1) et 2), nous obtenons :

$$Q_{ald} = K_1 \cdot S_{ald} \cdot \frac{Q_{et}}{S_{et}} \quad 3)$$

Si le quotient Q_{et}/S_{et} correspond à la solution d'éthanol servant de référence, la quantité inconnue d'acétaldéhyde Q_{ald} peut être déterminée, K_1 étant connu.

- Nous établirons, au cours de notre travail, la valeur numérique de K_1 au moyen de 25 solutions renfermant des quantités connues d'éthanol et d'acétaldéhyde en effectuant 5 injections pour chacune de ces solutions.

- Les résultats sont donnés sur le tableau 5.

Le coefficient K_1 est calculé, pour chacune des 25 solutions, d'après la relation 3) avec des valeurs moyennes de surfaces

relatives à 5 injections.

Dans ces conditions, la valeur de K_1 pour les 25 solutions étant de 1.34 avec un écart-type de ± 0.04 , ses limites de confiance sont égales, avec une probabilité de 95 %, à 1.34 ± 0.08 .

3.2.2.2. Détermination de l'acide acétique : Etablissement de K_2

Nous décidons de fixer la valeur numérique d'un coefficient de proportionnalité K_2 pour pouvoir, au cours des expériences d'oxydation, analyser, au moyen d'une même solution d'éthanol servant de référence, des phases gazeuses contenant non seulement de l'éthanol et de l'acétaldéhyde mais aussi de l'acide acétique si toutefois il s'en forme au cours du processus d'oxydation.

- En reprenant pour l'acide acétique le raisonnement suivi pour l'acétaldéhyde, nous obtenons la relation suivante (l'indice ac désignant l'acide acétique) :

$$Q_{ac} = K_2 \cdot S_{ac} \frac{Q_{et}}{S_{et}} \quad 4)$$

Si le quotient Q_{et}/S_{et} correspond à la solution d'éthanol servant de référence, la quantité inconnue d'acide acétique Q_{ac} peut être déterminée, K_2 étant connu.

- Nous nous bornons à déterminer la valeur de K_2 sur une seule solution d'éthanol et une seule solution d'acide acétique étant donné la présence incertaine de ce dernier dans les produits de réactions, le manque de précision qui entacherait son dosage à l'état de traces à cause de sa rétention excessive par le Porapak Q, étant donné aussi le fait qu'il ne présente par rapport à l'acétaldéhyde qu'un intérêt secondaire au cours de notre travail.

Nous injectons séparément l'éthanol et l'acide acétique car la sensibilité optimum du chromatographe est nettement différente pour ces deux substances : nous injectons tout d'abord à 12 re-

Tableau 5 Etablissement de K_1

$$\frac{k_{ald}}{k_{et}} = K_1$$

Valeurs moyennes obtenues pour chaque solution avec
5 injections par solution

1.38	1.30	1.26
1.38	1.30	1.30
1.40	1.33	1.33
1.36	1.30	1.36
1.32	1.37	1.36
1.40	1.34	1.35
1.33	1.31	1.27
1.32	1.30	1.34
	1.37	

Valeur moyenne de K_1 pour les 25 solutions = 1.34

prises 5.0 μg d'éthanol dans un volume de 5.0 μl puis, à 12 reprises également, la même quantité d'acide acétique dans le même volume de 5.0 μl après avoir, de même que précédemment (§ 3.2.1.3.), saturé le Porapak Q en injectant deux fois de suite 10.0 μg de cet acide.

En ce qui concerne le réglage du chromatographe, la température du four est de 140 °C et l'atténuation de la sensibilité est de $20 \cdot 10^2$ pour l'éthanol et de $2 \cdot 10^2$ pour l'acide acétique.

- Les résultats sont donnés sur le tableau 6.

Les quantités injectées étant les mêmes pour les deux substances, nous avons à partir de la relation 4) :

$$K_2 = \frac{S_{\text{et}}}{S_{\text{ac}}}$$

ce qui donne en valeurs numériques, pour une même atténuation de sensibilité égale à $20 \cdot 10^2$:

$$\text{valeur moyenne de } K_2 = \frac{\frac{215}{799.5}}{10} = 2.69$$

Afin de nous assurer que cette valeur de K_2 a été déterminée avec une précision suffisante, nous évaluons le degré de reproductibilité des surfaces individuelles x_i données sur le tableau 6; nous obtenons respectivement pour l'éthanol et l'acide acétique, avec une probabilité de 95 %, des limites de confiance égales à 215 ± 6 UD et 799.5 ± 53 UD correspondant en quantité à des valeurs respectives de 5.0 ± 0.1 μg et 5.0 ± 0.3 μg alors qu'elles sont de 5.0 ± 0.05 μg pour l'acétaldéhyde.

Ces limites de confiance nous montrent qu'il est possible de déterminer avec une bonne précision, bien qu'elle n'atteigne pas celle de l'éthanol et moins encore celle de l'acétaldéhyde, une quantité d'acide acétique de 5.0 μg à condition de préparer la colonne par injection préalable de cet acide en quantité suffisante. Nous pouvons en conclure que la valeur numérique de K_2 a été établie de façon valable.

3.3. Etude en phase gazeuse :

Courbes d'étalonnage de l'éthanol et de l'acétaldéhyde

L'étude analytique que nous nous proposons d'effectuer implique

Tableau 6

Etablissement de K_2

Surfaces			
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ $(AS = 20 \cdot 10^2)$		CH_3COOH $(AS = 2 \cdot 10^2)$	
x_1	$\bar{x}$	x_1	$\bar{x}$
220.5	215	798	799.5
212.5		770.5	
212		755	
217.5		805	
217.5		845.5	
214		797	
217		831	
215.5		801.5	
213		810.5	
216		806.5	
213.5		787	
212.5		790	

$$\text{Valeur moyenne de } K_2 = \frac{k_{ac}}{k_{et}} = \frac{215}{\frac{799,5}{10}} = 2,69$$

l'utilisation de phases gazeuses dont la concentration en éthanol ou en acétaldéhyde soit reproductible.

Pour obtenir ces vapeurs de concentrations connues, nous disposons d'un simulateur thermostatisé (figure 1 A § 2.2.2.). Mis au point pour étudier le dosage de l'éthanol dans l'haleine, ce simulateur doit son nom à ce qu'il sert à produire en phase gazeuse des concentrations d'éthanol comparables à celles que l'on observe dans la portion alvéolaire de l'air expiré après ingestion d'éthanol. Il s'agit d'un flacon de polyéthylène ou de verre dans lequel on introduit une solution aqueuse d'éthanol dont la concentration et la température dépendent de la concentration que l'on désire obtenir dans la phase gazeuse. L'appareil est muni de deux conduits métalliques : l'un d'entrée et l'autre de sortie; au moyen d'une petite pompe foulante en caoutchouc, on introduit par le conduit d'entrée de l'air que l'on fait barbotter dans la solution, ce qui permet de récolter par le conduit de sortie les vapeurs d'éthanol ainsi produites.

L'utilisation de cet appareil peut toutefois s'étendre à d'autres substances que l'éthanol : il nous permettra notamment d'obtenir (moyennant un renouvellement fréquent de la solution aqueuse contenue dans le flacon) des phases gazeuses renfermant des concentrations d'acétaldéhyde très reproductibles. Il nous permettra aussi d'obtenir, à l'échelle qualitative, des vapeurs d'acide acétique au moyen desquelles nous pourrions déterminer son temps de rétention en phase gazeuse.

3.3.1. Concentrations en éthanol des phases gazeuses produites par le simulateur en fonction des taux d'alcoolémie

3.3.1.1. Concentrations obtenues pour diverses températures du simulateur contenant une solution aqueuse d'éthanol de 3.39 mg/ml

Nous effectuons ces déterminations sur la base de données bibliographiques (communication non publiée) indiquant les taux d'alcoolémie auxquels correspond, pour différentes températures, la solution d'éthanol contenue dans le simulateur : ces taux d'alcoolémie ont été établis en admettant que l'on ait à l'équilibre la même

quantité d'éthanol dans 1 ml de sang que dans 2100 ml d'air alvéolaire (1) (2).

- Nous étudions les phases gazeuses produites à six températures différentes entre 19.5 et 29.0 °C.

Pour chaque température, nous préparons la phase gazeuse en introduisant dans le simulateur 200 ml d'une solution aqueuse d'éthanol dont la concentration est de 3.39 mg/ml.

La phase gazeuse étudiée est comparée à une solution aqueuse d'éthanol servant de référence dont nous injectons un volume de 5.0 µl.

Nous effectuons 5 injections pour la phase gazeuse de même que pour la solution de référence.

La température du four est de 150 °C.

- Pour calculer la concentration de la phase gazeuse lors de chaque injection, la surface du pic correspondant est rapportée à la moyenne des surfaces relatives à la solution de référence.
- Les résultats sont donnés sur le tableau 7 et la figure 6.
Nous constatons que la fonction reliant la concentration en éthanol de la phase gazeuse et le taux d'alcoolémie est linéaire dans la région étudiée allant de 1.0 à 2.0 ‰ : le coefficient de corrélation, calculé sur les valeurs individuelles, de la droite dont le prolongement passe par l'origine est de 0.993.

3.3.1.2. Concentrations obtenues avec des solutions aqueuses d'éthanol diversement concentrées introduites dans le simulateur thermostatisé à 22.0 °C

Comme nous désirons aussi déterminer la teneur en éthanol des vapeurs produites correspondant à des alcoolémies inférieures à 1.0 ‰, ce que les conditions ci-dessus (§ 3.3.1.1.) ne nous permettent peut-être pas d'obtenir [la fonction reliant la concentration en éthanol de la phase gazeuse et la température n'étant pas linéaire (tableau 7 § 3.3.1.1.)], nous effectuons un étalonnage à température constante en admettant que la concentration de la phase gazeuse produite est directement proportionnelle à celle de la phase liquide introduite dans le simulateur (2).

- Nous fixons à 22.0 °C la température du simulateur de sorte qu'

Tableau 7 Etalonnage de l'Ethanol en phase gazeuse :

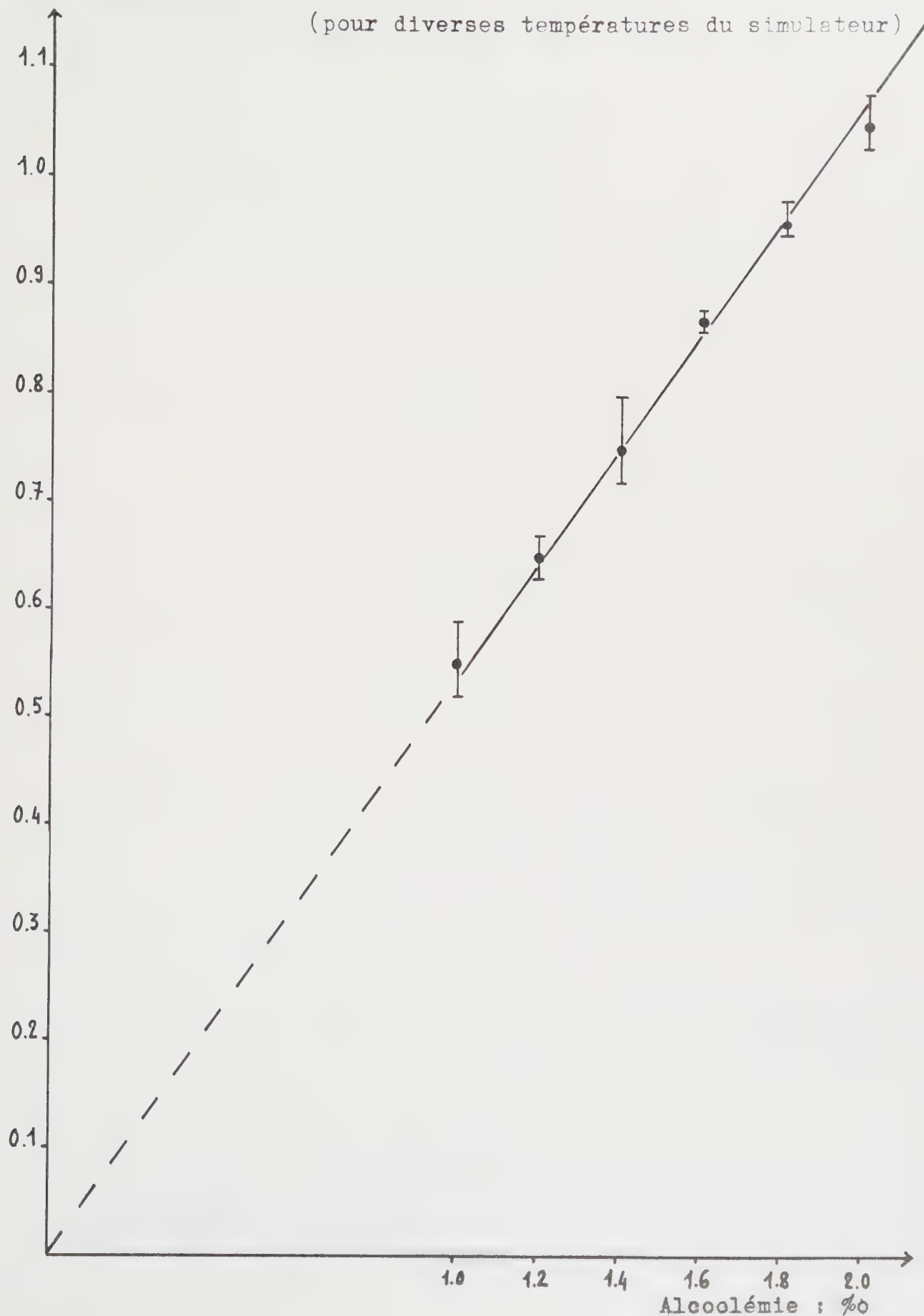
Concentration en fonction des taux d'alcoolémie
(pour diverses températures du simulateur).

Solutions de référence : $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$			Phases gazeuses : $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$				
Quantité	S	AS	t° °C	Alcoolémie ‰	S x_i	Conc.: $\mu\text{g/ml}$	
μg	$\bar{x}$					x_i	$\bar{x}$
5.0	229.5	$20 \cdot 10^2$	19.5	1.0	246.0 238.0 269.0 263.0 249.0	0.54 0.52 0.59 0.57 0.54	0.55
6.0	264.0	$20 \cdot 10^2$	22.0	1.2	296.5 276.0 285.5 282.0 288.5	0.67 0.63 0.65 0.64 0.66	0.65
7.0	314.5	$20 \cdot 10^2$	24.0	1.4	331.5 334.5 338.0 325.0 358.0	0.74 0.74 0.75 0.72 0.80	0.75
8.0	142.5	$50 \cdot 10^2$	26.0	1.6	154.5 155.0 152.5 157.5 157.0	0.87 0.87 0.86 0.88 0.88	0.87
9.0	158.0	$50 \cdot 10^2$	27.5	1.8	172.5 167.0 167.5 169.0 169.0	0.98 0.95 0.95 0.96 0.96	0.96
10.0	174.0	$50 \cdot 10^2$	29.0	2.0	182.0 183.0 188.5 183.5 179.0	1.05 1.05 1.08 1.05 1.03	1.05

Figure 6

éthanol
en
phase gazeuse :
 $\mu\text{g/ml}$

Etalonnage de l'éthanol en phase gazeuse :
Concentrations en fonction des taux d'alcoolémie
(pour diverses températures du simulateur)



elle soit assez basse pour être proche de celle du laboratoire et assez élevée pour que l'on puisse assurer, même par temps chaud, un refroidissement suffisant du thermostat par circulation d'eau.

Nous étudions les phases gazeuses produites avec 13 concentrations différentes de la solution aqueuse d'éthanol introduite dans le simulateur.

Pour préparer l'une ou l'autre de ces phases gazeuses, nous introduisons dans le simulateur 200 ml d'une solution aqueuse d'éthanol; la concentration de cette solution est établie en modifiant, proportionnellement au taux d'alcoolémie désiré, la teneur de 3.39 mg/ml correspondant, à 22.0 °C comme nous venons de le voir (3.3.1.1.), à un taux d'éthanol sanguin de 1.2 ‰.

Pour la suite du mode opératoire et les calculs : voir § 3.3.1.1.

- Les résultats sont donnés sur le tableau 8 et la figure 7 :

Ils concordent avec les valeurs obtenues lors du précédent mode d'étalonnage, les pentes des deux droites (figures 6 et 7) étant identiques.

Ils démontrent que, pour une température constante, la concentration de la phase gazeuse produite est directement proportionnelle à celle de la solution aqueuse du simulateur : nous constatons en effet que la fonction reliant la concentration en éthanol de la phase gazeuse et le taux d'alcoolémie (dépendant de la concentration de la phase aqueuse) est linéaire dans la région étudiée allant de 0.125 à 2.4 ‰, le coefficient de corrélation, calculé sur les valeurs individuelles, de la droite passant par l'origine étant de 0.998.

Nous décidons par conséquent d'utiliser ce procédé dans la suite de nos travaux car nous pouvons ainsi produire de façon satisfaisante des phases gazeuses correspondant même à des taux très faibles d'alcoolémie.

Un contrôle statistique effectué ultérieurement sur 27 phases gazeuses d'éthanol, correspondant toutes à une alcoolémie de 0.75 ‰, confirmera la validité de cet étalonnage : nous obtiendrons en effet pour ces phases gazeuses, avec une probabilité de 95 %,

des limites de confiance égales à 0.38 ± 0.03 $\mu\text{g/ml}$ tout-à-fait en accord avec les résultats donnés sur le tableau 8 et la figure 7; de plus, la valeur moyenne de 0.38 $\mu\text{g/ml}$, relative à ces 27 déterminations, représente exactement la valeur théorique calculée en admettant la densité du sang égale à 1.057 (13).

3.3.2. Concentrations en acétaldéhyde des phases gazeuses produites à la température de 22.0 °C en fonction de celles des phases liquides introduites dans le simulateur

Comme nous envisageons, pour le dosage de l'éthanol dans l'haleine, une oxydation préalable puis une détermination de l'acétaldéhyde formé, il est indispensable, pour étudier isolément la détermination de l'acétaldéhyde sans passer par l'oxydation de l'éthanol, de pouvoir produire des vapeurs d'acétaldéhyde reproductibles et de concentrations connues.

- Nous étudions les phases gazeuses produites avec 6 concentrations différentes de la solution d'acétaldéhyde contenue dans le simulateur.

Pour préparer l'une ou l'autre de ces phases gazeuses, nous introduisons dans le simulateur, thermostatisé à 22.0 °C, 200 ml d'une solution aqueuse d'acétaldéhyde.

La phase gazeuse étudiée est comparée à une solution aqueuse d'acétaldéhyde servant de référence, dont nous injectons un volume de 5.0 μl .

Nous effectuons 5 injections pour la phase gazeuse de même que pour la solution de référence.

La température du four est de 140 ou 150 °C (voir tableau 9).

Pour calculer la concentration en acétaldéhyde de la phase gazeuse : voir § 3.3.1.1.

- Les résultats sont donnés sur le tableau 9 et la figure 8 :

Nous constatons, à température constante, que la concentration de la phase gazeuse produite est directement proportionnelle à celle de la solution aqueuse introduite dans le simulateur : le coefficient de corrélation, calculé sur les valeurs individuel-

Tableau 8 Etalonnage de l'éthanol en phase gazeuse :
 Concentration en fonction des taux d'alcoolémie
 (avec des solutions aqueuses d'éthanol diversement
 concentrées)

t° du four °C	Solutions de référence : CH ₃ CH ₂ OH			Phases gazeuses CH ₃ CH ₂ OH				Solutions du simulateur CH ₃ CH ₂ OH	
	Quantité µg	S x̄	AS	S x _i	Conc. µg/ml		Alcoolémie ‰	Conc. mg/ml	
					x _i	x̄			
140	2.5	402.0	5 2 10 ²	314.5 317.0 327.0 324.0 325.0	0.08 0.08 0.08 0.08 0.08	0.08	0.125	0.35	
140	2.5	436.0	5.10 ²	242.0 243.0 255.5 253.0 264.0	0.14 0.14 0.15 0.15 0.15	0.15	0.25	0.71	
140	2.5	225.5	10.10 ²	174.0 175.0 181.0 173.5 174.0	0.19 0.19 0.20 0.19 0.19	0.19	0.375	1.06	
150	2.5	207.5	10.10 ²	227.0 228.5 236.0 234.0 230.5	0.27 0.28 0.28 0.28 0.28	0.28	0.5	1.41	
150	2.5	225.0	10.10 ²	301.5 284.5 288.5 298.5 299.0	0.34 0.32 0.32 0.33 0.33	0.33	0.6	1.70	
150	5.0	224.0	20.10 ²	195.5 197.5 200.0 190.5 185.5	0.44 0.44 0.45 0.43 0.41	0.43	0.8	2.26	
150	5.0	201.5	20.10 ²	227.5 219.5 223.5 225.5 223.5	0.56 0.54 0.55 0.56 0.55	0.55	1.0	2.83	

Tableau 8
(Suite)

Etalonnage de l'éthanol en phase gazeuse:

Concentration en fonction des taux d'alcoolémie

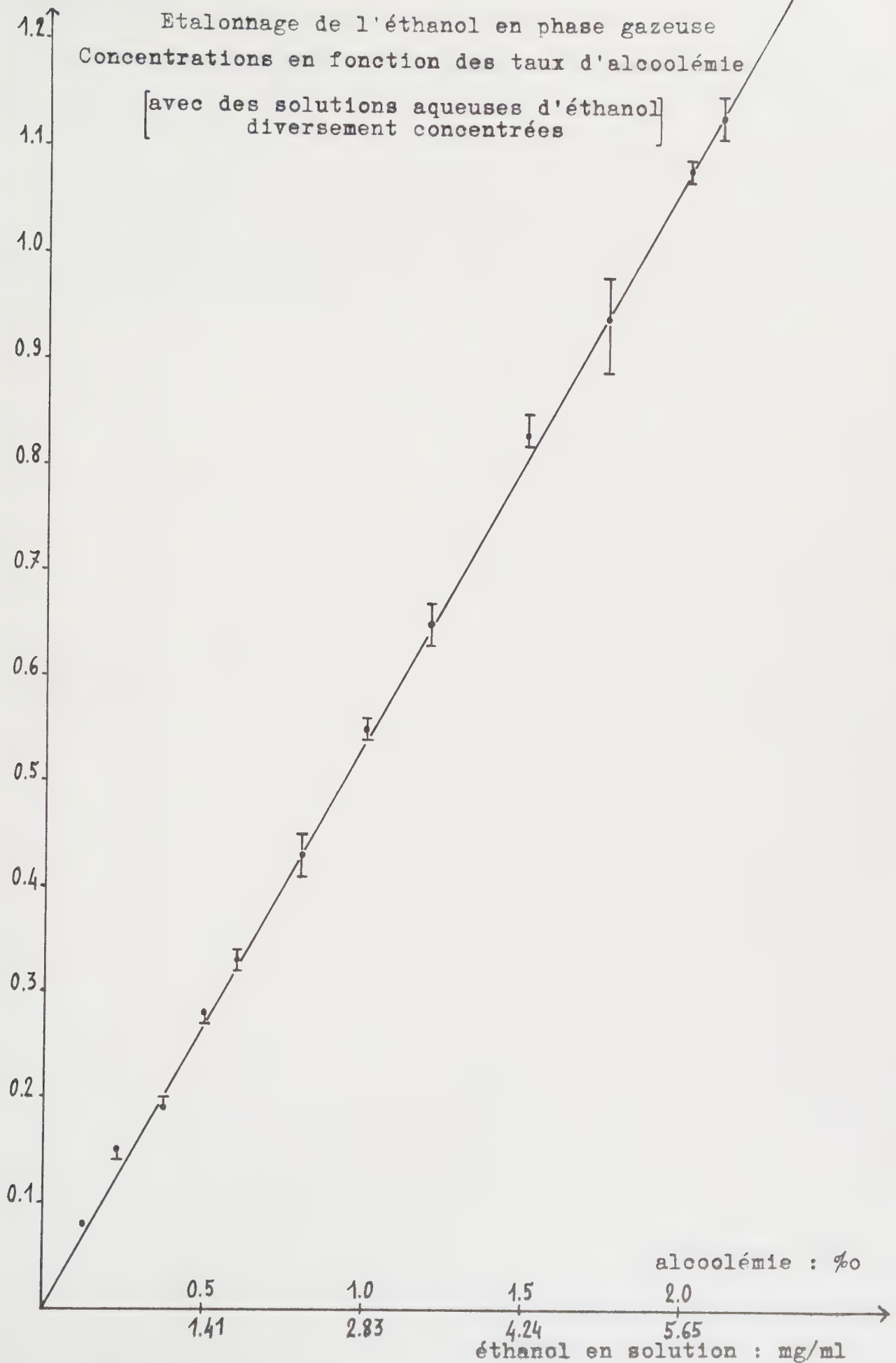
(avec des solutions aqueuses d'éthanol diversement concentrées).

t° du four °C	Solutions de référence: CH ₃ CH ₂ OH			Phases gazeuses CH ₃ CH ₂ OH			Solutions du simulateur CH ₃ CH ₂ OH	
	Quantité	S	AS	S	Conc. µg/ml		Alcoolémie ‰	Conc. mg/ml
	µg	$\bar{x}$		x _i	x _i	$\bar{x}$		
150	6.0	264.0	20.10 ²	296.5 276.0 285.5 282.0 288.5	0.67 0.63 0.65 0.64 0.66	0.65	1.2	3.40
150	8.0	149.0	50.10 ²	153.0 158.0 159.0 155.0 152.0	0.82 0.85 0.85 0.83 0.82	0.83	1.5	4.24
150	10.0	181.0	50.10 ²	177.0 177.0 163.5 160.5 170.0	0.98 0.98 0.90 0.89 0.94	0.94	1.75	4.94
150	10.0	175.5	50.10 ²	188.5 192.0 191.0 191.0 189.0	1.07 1.09 1.09 1.09 1.08	1.08	2.0	5.65
150	10.0	156.0	50.10 ²	178.5 177.0 173.0 179.5 174.5	1.14 1.13 1.11 1.15 1.12	1.13	2.1	5.94
150	12.0	227.5	50.10 ²	246.0 238.5 246.5 252.0 238.5	1.30 1.26 1.30 1.33 1.26	1.29	2.4	6.79

éthanol
en
phase gazeuse :
µg/ml

Figure 7

35



les, de la droite passant par l'origine est de 0.999.

Ces résultats seront ultérieurement confirmés par un contrôle statistique effectué sur 12 phases gazeuses d'acétaldéhyde correspondant toutes à une concentration égale à 0.1875 mg/ml de la phase aqueuse introduite dans le simulateur : nous obtenons en effet pour ces phases gazeuses, avec une probabilité de 95 %, des limites de confiances égales à $0.41 \pm 0.01 \mu\text{g/ml}$ qui concordent parfaitement avec les valeurs indiquées sur le tableau 9 et la figure 8.

Tableau 9 Etalonnage de l'acétaldéhyde en phase gazeuse :
Concentrations en fonction de celles des phases
liquides introduites dans le simulateur

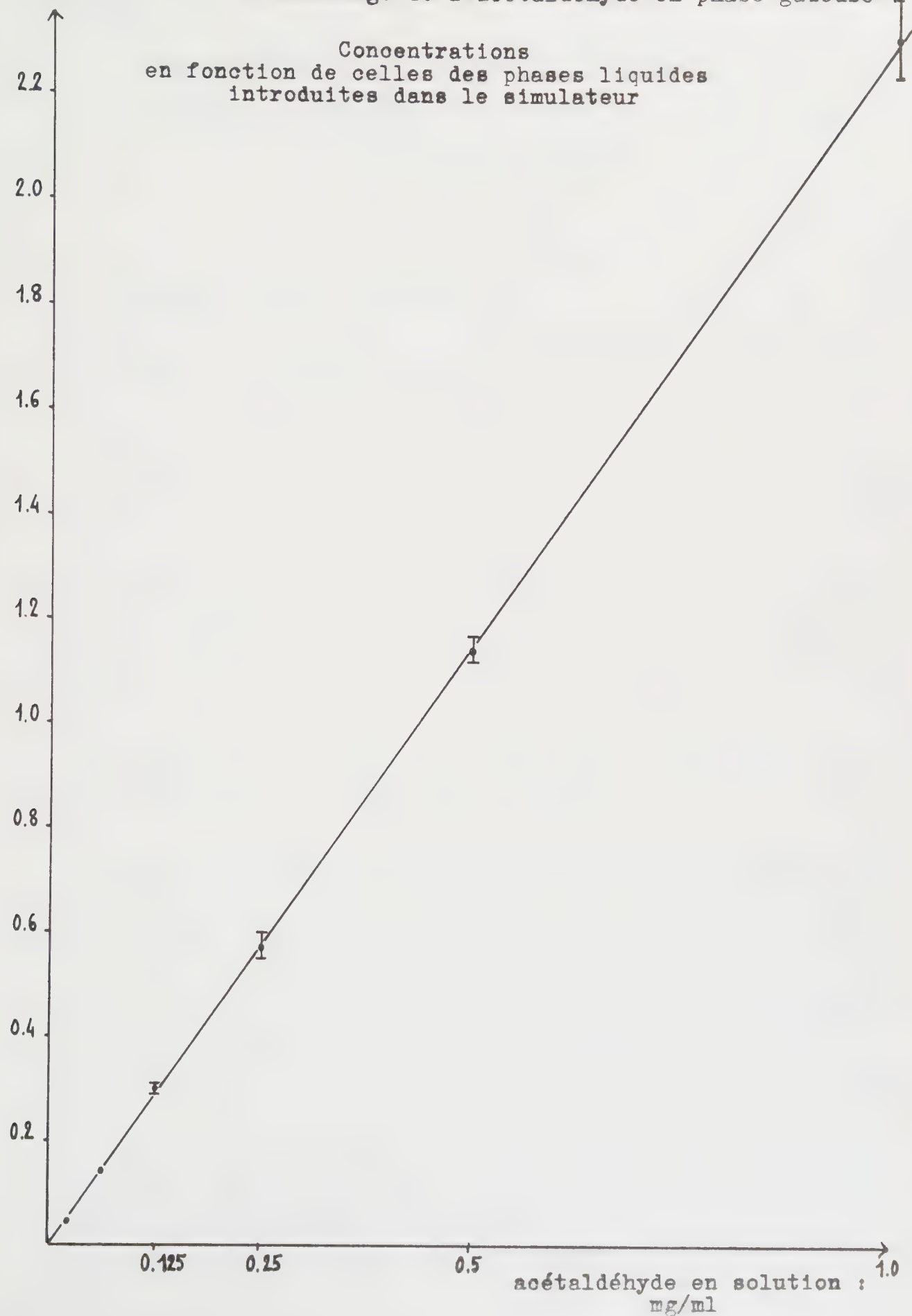
Temp. du four °C	Solutions de référence: CH_3CHO			Phases gazeuses: CH_3CHO			Solutions du simulateur CH_3CHO
	Quantité μg	S $\bar{x}$	AS	S x_i	Conc. $\mu\text{g/ml}$		conc. mg/ml
					x_i	$\bar{x}$	
140	0.39	113.0	$2 \cdot 10^2$	142 136.5 135 132 129	0.049 0.047 0.047 0.046 0.045	0.047	0.0212
140	1.25	142.5	$5 \cdot 10^2$	162.0 162.5 161.5 155.0 155.5	0.14 0.14 0.14 0.14 0.14	0.14	0.0625
140	2.5	143.0	$10 \cdot 10^2$	172.5 167.0 164.0 176.0 174.0	0.30 0.29 0.29 0.31 0.30	0.30	0.125
150	5.0	139.5	$20 \cdot 10^2$	156.0 168.5 153.5 152.5 161.0	0.56 0.60 0.55 0.55 0.58	0.57	0.25
150	12.5	141.0	$50 \cdot 10^2$	129.5 131.5 130.0 126.0 126.5	1.15 1.17 1.15 1.12 1.12	1.14	0.5
150	25.0	138.0	$10 \cdot 10^4$	132.0 127.5 131.0 124.5 123.5	2.39 2.31 2.37 2.26 2.24	2.31	1.0

acétaldéhyde
en
phase gazeuse :
µg/ml

Figure 8

38

Etalonnage de l'acétaldéhyde en phase gazeuse.



Chapitre 4

ETUDE PAR CHROMATOGRAPHIE GAZEUSE
DE L'OXYDATION CATALYTIQUE DE L'ETHANOL EN PHASE GAZEUSE
A TEMPERATURE AMBIANTE

4.1. Mode opératoire : complément

Nous donnons les indications suivantes, valables pour toute la suite du travail, en complément de celles fournies au § 3.1.2.

- Les vapeurs à étudier sont produites en faisant barbotter de l'air dans la solution d'éthanol (§ 3.3.1.2.) ou d'acétaldéhyde (§ 3.3.2.) contenue dans le simulateur.

Les vapeurs prélevées du simulateur au moyen d'un premier sac de plastique sont chassées par pression de la main à travers un tube contenant le mélange oxydant (ou l'un de ses constituants) dans un deuxième sac à partir duquel 10 ml de gaz sont analysés.

Nous fixons à trois minutes le temps pendant lequel les vapeurs se trouvant dans le premier sac passent dans le second sauf pour les expériences décrites au § 4.2.3.1.

Afin que les déterminations effectuées soient strictement comparatives, nous faisons toujours alterner une injection directe des vapeurs produites par le simulateur (figure 1 A § 2.2.2.) avec une injection des vapeurs ayant traversé le tube réactif.

Pour les expériences impliquant l'utilisation de phases gazeuses d'acétaldéhyde, la solution du simulateur est renouvelée après 4 injections en raison de la forte volatilité de ce produit.

- La plupart des expériences sont effectuées à partir de phases gazeuses d'éthanol dont nous indiquons la concentration sous forme d'une valeur moyenne résultant de 5 injections rapportées à 5 injections d'une solution aqueuse d'éthanol servant

de référence.

Cette même solution d'éthanol sert également de référence, lors des réactions d'oxydation, pour doser dans la phase gazeuse, après passage sur le mélange oxydant, l'acétaldéhyde (et quelquefois l'acide acétique) formés de même que l'éthanol non oxydé (c'est-à-dire ayant traversé comme tel le tube réactif).

En effet, la concentration en acétaldéhyde des vapeurs obtenues par oxydation de la phase gazeuse éthanolique est déterminée par rapport à la solution d'éthanol au moyen du coefficient 1.34 (§ 3.2.2.1.). En multipliant cette concentration par le facteur 1.05 tenant compte du rapport des masses moléculaires, nous trouvons la concentration correspondante de l'éthanol oxydé en acétaldéhyde.

De même, la concentration en acide acétique peut être déterminée par rapport à la solution d'éthanol au moyen du coefficient 2.69 (§ 3.2.2.2.). En multipliant cette concentration par le facteur 0.77, nous avons la concentration correspondante de l'éthanol oxydé en acide acétique.

Nous désignons par : concentration en éthanol récupéré la teneur en éthanol oxydé et en éthanol non oxydé de la phase gazeuse après passage sur le tube oxydant.

- Pour les quelques expériences réalisées à partir d'acétaldéhyde en phase gazeuse, nous indiquons également sa concentration sous forme d'une valeur moyenne résultant de 5 injections rapportées à 5 injections d'une solution aqueuse d'acétaldéhyde servant de référence.

Cette même solution sert également de référence pour déterminer la concentration en acétaldéhyde de la phase gazeuse après passage sur le tube réactif.

- La concentration des solutions de référence, injectées à raison de 5.0 µl, est de 0.5, 1.0 ou 2.0 mg/ml suivant la concentration en éthanol ou en acétaldéhyde de la phase gazeuse utilisée.
- Le mélange oxydant (où l'un de ses constituants) forme une pha-

se solide maintenue à chaque extrémité du tube au moyen d'un peu de laine de verre.

Lors de chaque test, la quantité de réactif contenu dans le tube est déterminée par pesée.

Le mélange oxydant se compose de cérinite d'ammonium (pro anal. Merck) jouant le rôle d'oxydant et d'un catalyseur constitué de palladium (Pd^0) déposé à raison de 10 % sur du sulfate de baryum (Merck).

Nous préparons ce mélange oxydant lors de chaque expérience sous forme d'une poudre relativement grossière mais permettant un passage suffisamment rapide du substrat gazeux.

Nous améliorons cependant sensiblement l'état d'homogénéité de cette préparation, sans augmenter sa résistance au passage des vapeurs à oxyder, en la laissant reposer une demi-heure au moins avant utilisation : l'aspect du mélange évoluant ainsi spontanément du brun orangé hétérogène au brun uniforme.

- Lorsqu'aucune indication de température n'est donnée, nous travaillons à température ambiante (22 ± 2 °C).

4.2. Oxydation en acétaldéhyde

4.2.1. Recherche des conditions permettant d'obtenir le taux maximum d'éthanol oxydé en acétaldéhyde

4.2.1.1. Influence des proportions relatives d'oxydant et de catalyseur

Nous désirons établir, au cours des expériences qui suivent, la proportion relative des deux constituants du mélange oxydant nous permettant d'obtenir un taux d'oxydation maximum d'éthanol en acétaldéhyde.

- Nous préparons une phase gazeuse correspondant à une alcoolémie de 2 ‰.

Au cours d'essais préliminaires, nous constatons que ni l'oxydant ni le catalyseur ne peuvent isolément, dans les conditions

de l'expérience, oxyder les vapeurs d'éthanol en acétaldéhyde. Nous effectuons alors cinq séries de déterminations correspondant respectivement à des concentrations du catalyseur dans le mélange oxydant allant de 5 à 30 % : la masse de celui-ci ($\bar{x} = 169$ mg) étant maintenue constante ($L_{P=95\%} = 169 \pm 6$ mg).

- Les résultats sont donnés sur le tableau 10 et la figure 9 :

Nous constatons tout d'abord que le taux d'oxydation de l'éthanol en acétaldéhyde augmente en fonction de la concentration du catalyseur dans le mélange oxydant jusqu'à un maximum de 37 % atteint lorsque le mélange contient 15 % de catalyseur puis redescend légèrement : cette teneur optimum de 15 % sera donc maintenue pour toutes les expériences ultérieures d'oxydation.

Nous voyons également que le tracé représentant le taux d'éthanol récupéré en fonction de cette même concentration du catalyseur dans le mélange oxydant est une droite de pente négative : son coefficient de corrélation est de -1.00; nous l'avons calculé à partir des valeurs moyennes, étant donné la forte dispersion observée sur les valeurs individuelles relatives à l'éthanol non oxydé.

En considérant l'ensemble des résultats, nous pouvons envisager une oxydation dépassant partiellement le stade de l'acétaldéhyde et des adsorptions sur le mélange oxydant dues surtout au catalyseur.

4.2.1.2. Influence d'une granulation plus ou moins fine du mélange oxydant

- Afin de savoir dans quelle mesure le degré de finesse du réactif oxydant influence la réaction d'oxydation de l'éthanol en acétaldéhyde, nous effectuons, dans les mêmes conditions qu'au § 4.2.1.1., une expérience avec un mélange fin contenant 15 % de catalyseur préparé mécaniquement en broyant ensemble dans un mortier de porcelaine à boules catalyseur et oxydant.

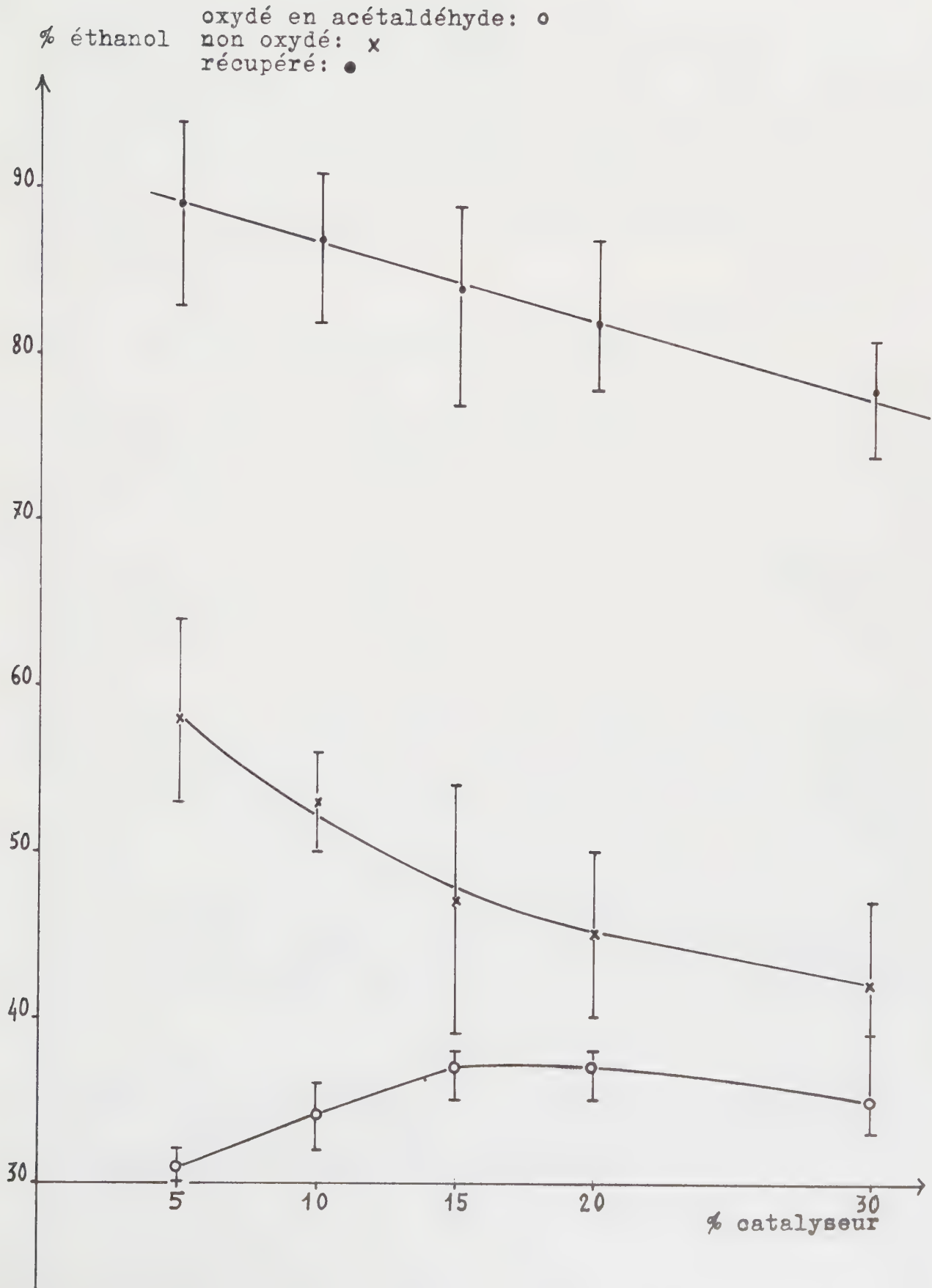
En effectuant un tamisage de ce mélange fin et du mélange grossier correspondant, nous constatons que le premier présente une granulation plus fine que 250 mesh alors que celle du second est

Tableau 10

Influence des proportions relatives
d'oxydant et de catalyseur

C a t a l y s e u r %	Quantité de mélange oxydant		CH ₃ CH ₂ OH en phase gazeuse										
			Initial	Oxydé en CH ₃ CHO				Non oxydé				Récupéré	
	mg		µg/ml			%		µg/ml		%		%	
	x _i	$\bar{x}$	$\bar{x}$	x _i	$\bar{x}$	x _i	$\bar{x}$	x _i	$\bar{x}$	x _i	$\bar{x}$	x _i	$\bar{x}$
5	163	169	1.07	0.32	0.33	30	31	0.57	0.62	53	58	83	89
	170			0.33		31		0.62		58		89	
	173			0.34		32		0.64		60		92	
	168			0.33		31		0.60		56		87	
	170			0.32		30		0.68		64		94	
10	171	169	1.06	0.35	0.36	33	34	0.53	0.56	50	53	83	87
	171			0.37		35		0.58		55		90	
	166			0.38		36		0.58		55		91	
	170			0.34		32		0.53		50		82	
	168			0.37		35		0.59		56		91	
15	161	167	1.07	0.41	0.39	38	37	0.44	0.50	41	47	79	84
	168			0.39		36		0.53		50		86	
	166			0.38		36		0.54		51		87	
	171			0.41		38		0.42		39		77	
	168			0.37		35		0.58		54		89	
20	170	171	1.06	0.41	0.39	39	37	0.42	0.47	40	45	79	82
	173			0.38		36		0.50		47		83	
	171			0.39		37		0.48		45		82	
	168			0.39		37		0.43		41		78	
	171			0.39		37		0.53		50		87	
30	166	169	1.06	0.39	0.37	37	35	0.42	0.45	40	42	77	78
	173			0.41		39		0.44		42		81	
	168			0.35		33		0.50		47		80	
	170			0.37		35		0.41		39		74	
	166			0.35		33		0.46		43		76	

Influence des proportions relatives
d'oxydant et de catalyseur



de 100 à 150 mesh; étant donné le fait que la substance étudiée adhère facilement au treillis, il n'est pas possible de préciser davantage ces évaluations.

- Les limites de confiance relatives au taux d'éthanol oxydé en acétaldéhyde étant respectivement (pour cinq essais d'oxydation) de $39 \pm 14 \%$ pour le mélange fin et de $37 \pm 4 \%$ pour le mélange grossier (avec une probabilité de 95 %), nous pouvons en conclure qu'il ne serait pas avantageux de remplacer le mélange grossier utilisé auparavant par une préparation plus fine dont la résistance mécanique au passage de la phase gazeuse est de toute façon trop importante.

4.2.1.3. Influence de la quantité de mélange oxydant

- Pour obtenir des résultats dans deux domaines de concentrations bien distincts, nous effectuons les essais sur des phases gazeuses d'éthanol correspondant respectivement à des alcoolémies de 0.5 et 2.0 ‰.

Pour chacune des deux valeurs d'alcoolémie, nous faisons 4 séries d'expériences en utilisant, pour recevoir le mélange oxydant, des tubes de verre dont les diamètres intérieurs sont respectivement de 2, 3, 4 et 5 (± 0.1) mm.

Chacune de ces 4 séries comporte un certain nombre d'expériences : des quantités différentes de réactif étant introduites dans les tubes de manière à constituer, pour chaque diamètre, des colonnes de mélange oxydant dont les longueurs sont respectivement de 1, 2, 3, 4, 5 et 6 (± 0.1) cm.

Toutefois, en ce qui concerne les tubes dont le diamètre intérieur est égal à 2 mm, des colonnes oxydantes de 1, 2 et 3 cm seulement sont étudiées, le passage des vapeurs à oxyder présentant une trop grande résistance à travers une colonne plus longue.

- Les résultats sont donnés sur le tableau 11 et les figures 10, 11 et 12 pour une alcoolémie de 0.5 ‰; sur le tableau 12 et les figures 13, 14 et 15 pour une alcoolémie de 2.0 ‰.

Etant donné le grand nombre d'essais, il n'est pas possible de rendre compte individuellement de chacun : les résultats indiqués constituent donc des moyennes de cinq valeurs aussi bien pour les tests d'oxydation que pour établir la concentration en éthanol de la phase gazeuse initiale; les quantités de mélange oxydant indiquées représentent également des moyennes résultant de cinq pesées.

Les figures 10 à 15 montrent des courbes dont chacune se rapporte à des oxydations effectuées au moyen de tubes de même diamètre, les points successifs de chaque courbe représentant des réactions effectuées sur des colonnes oxydantes de longueurs croissantes.

A la suite des résultats fournis par cet ensemble d'expériences, nous pouvons faire les constatations suivantes :

L'allure des courbes disposées en faisceaux montre que le taux d'éthanol oxydé en acétaldéhyde aussi bien que le taux d'éthanol non oxydé ne dépendent que de la quantité de mélange oxydant contenue dans le tube, indépendamment du diamètre et de la longueur de la colonne oxydante : nous décidons par conséquent d'utiliser dès lors les tubes les plus larges, de 5 mm de diamètre intérieur, puisqu'ils permettent de diminuer le plus possible la résistance qu'offre le réactif au passage de la phase gazeuse.

Nous cherchons ensuite à établir la longueur optimum de la colonne oxydante, c'est-à-dire celle qui nous permettrait, pour des alcoolémies allant si possible jusqu'à 2 ‰, des taux proportionnels et suffisamment élevés d'éthanol oxydé en acétaldéhyde pour pouvoir effectuer, par détermination de l'acétaldéhyde produit, un dosage d'éthanol en phase gazeuse. En réunissant sur la figure 16 les courbes relatives à l'oxydation d'éthanol en acétaldéhyde sur des colonnes oxydantes de 5 mm de diamètre pour les deux alcoolémies de 0.5 et de 2.0 ‰, nous voyons que les conditions de sensibilité et de proportionnalité semblent satisfaisantes dans la région ou le sommet de la courbe relative à 2 ‰ et un fragment de la portion descendante de l'autre courbe tendent à se superposer : c'est-à-dire pour des réactions effectuées sur des colonnes oxydantes de 3 ou 4 cm de longueur. La prochaine série d'expériences nous four-

nira les résultats nécessaires pour choisir judicieusement entre ces deux longueurs de colonnes.

Nous pouvons observer d'autre part pour l'éthanol oxydé en acétaldéhyde, l'éthanol non oxydé et l'éthanol récupéré, que les courbes présentent une nette ressemblance avec celles obtenues en fonction de la proportion du catalyseur dans le mélange oxydant (figure 9 § 4.2.1.1.) : nous constatons en particulier que les tracés des figures 12 et 15 concernant le taux d'éthanol récupéré constituent, pour les deux valeurs d'alcoolémie et pour chaque diamètre de la colonne oxydante, des droites de pentes négatives dont les coefficients de corrélation (établis sur des valeurs moyennes relatives à 5 réactions) varient entre -0.94 et -1.00.

4.2.2. Courbes d'étalonnage :

Ethanol initial, oxydé en acétaldéhyde et non oxydé en fonction du taux d'alcoolémie

4.2.2.1. Expériences comparatives au moyen de colonnes oxydantes longues de 2, 3 et 4 cm

- Nous utilisons des phases gazeuses d'éthanol correspondant à des alcoolémies de 0.5, 1.0, 1.5. 1.75 et 2.0 ‰.

- Les résultats sont donnés sur le tableau 13 et la figure 17 :

Nous constatons tout d'abord, en ce qui concerne la concentration de l'éthanol oxydé en acétaldéhyde dans la phase gazeuse après passage sur le tube réactif, que le tracé concernant les oxydations effectuées sur des colonnes de 2 cm s'incurve déjà pour une alcoolémie de 1.5 ‰, alors que ceux relatifs aux oxydations effectuées sur des colonnes de 3 ou 4 cm constituent des droites jusqu'à ce taux de 1.5 ‰ et ne s'incurvent que pour des valeurs d'alcoolémie plus grandes.

Ceci confirme les résultats obtenus précédemment : la figure 16 (§ 4.2.1.3.) montre en effet que les oxydations effectuées sur des colonnes longues de 2 cm assurent un domaine de linéarité plus restreint (étant donné l'éloignement relatif des deux courbes) que les oxydations effectuées sur des colonnes oxydantes plus longues.

Tableau 11 Influence de la quantité de mélange oxydant
 (sur une phase gazeuse d'éthanol correspondant)
 (à une alcoolémie de 0.5 ‰)

Colonne oxydante			CH ₃ CH ₂ OH en phase gazeuse					
Quantité de mélange	Diamètre mm	Longueur cm	Initial µg/ml	Oxydé en CH ₃ CHO		Non oxydé		Récupéré ‰
				µg/ml	%	µg/ml	%	%
40	2	1	0.30	0.13	43	0.11	37	80
76		2	0.30	0.16	53	0.07	23	76
111		3	0.28	0.16	57	0.04	14	71
93	3	1	0.28	0.12	43	0.12	43	86
178		2	0.29	0.16	55	0.07	24	79
256		3	0.29	0.18	62	0.04	14	76
389		4	0.28	0.17	61	0.02	7	68
494		5	0.28	0.17	61	0.01	4	65
573		6	0.28	0.15	54	0.00	0	54
147	4	1	0.29	0.13	45	0.12	41	86
279		2	0.28	0.18	64	0.02	7	71
412		3	0.29	0.18	62	0.02	7	69
547		4	0.29	0.18	62	0.01	3	65
737		5	0.28	0.16	57	0.00	0	57
889		6	0.28	0.16	57	0.00	0	57
225	5	1	0.28	0.16	57	0.04	14	71
524		2	0.27	0.17	63	0.02	7	70
783		3	0.27	0.16	59	0.01	4	63
964		4	0.28	0.16	57	0.01	4	61
1206		5	0.29	0.16	55	0.00	0	55
1555		6	0.28	0.14	50	0.00	0	50

Figure 10

Ethanol oxydé en acétaldéhyde
en fonction de la quantité de mélange oxydant

[Phase gazeuse d'éthanol
correspondant à une alcoolémie de 0.5 ‰]

Ethanol oxydé
en
acétaldéhyde:

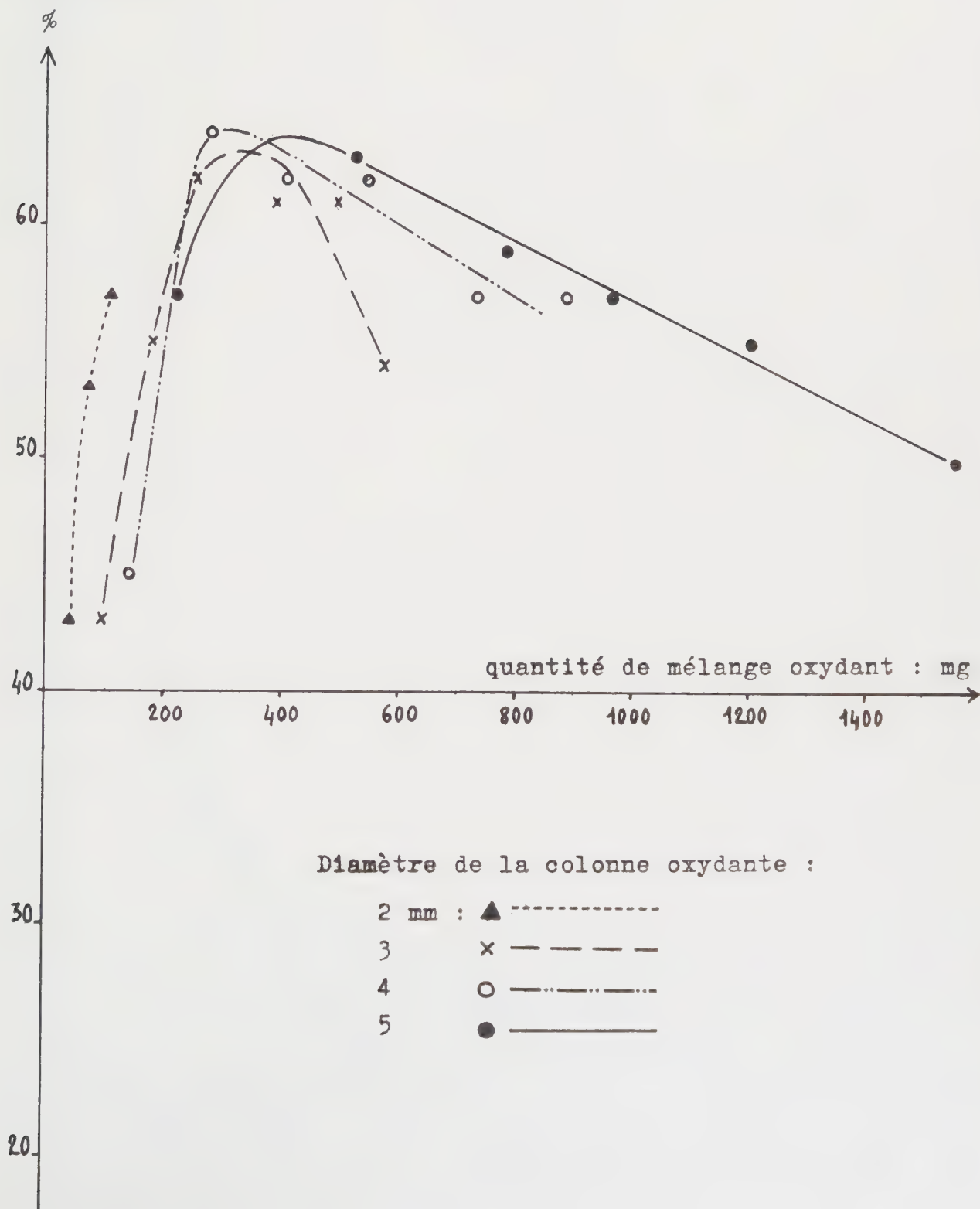


Figure 11

Ethanol non oxydé
en fonction de la quantité de mélange oxydant

[Phase gazeuse d'éthanol
correspondant à une alcoolémie de 0.5 ‰]

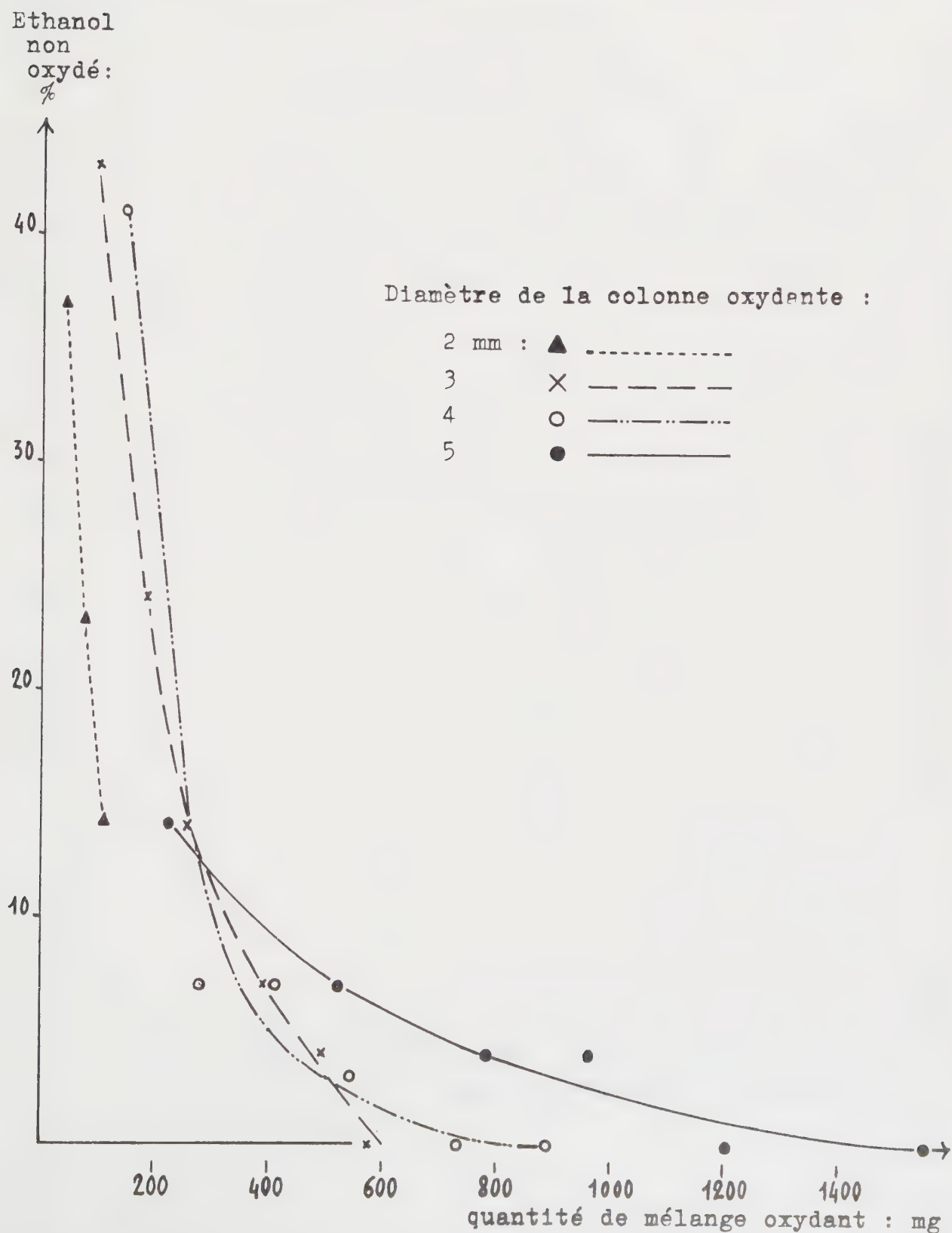


Figure 12

Ethanol récupéré
en fonction de la quantité de mélange oxydant

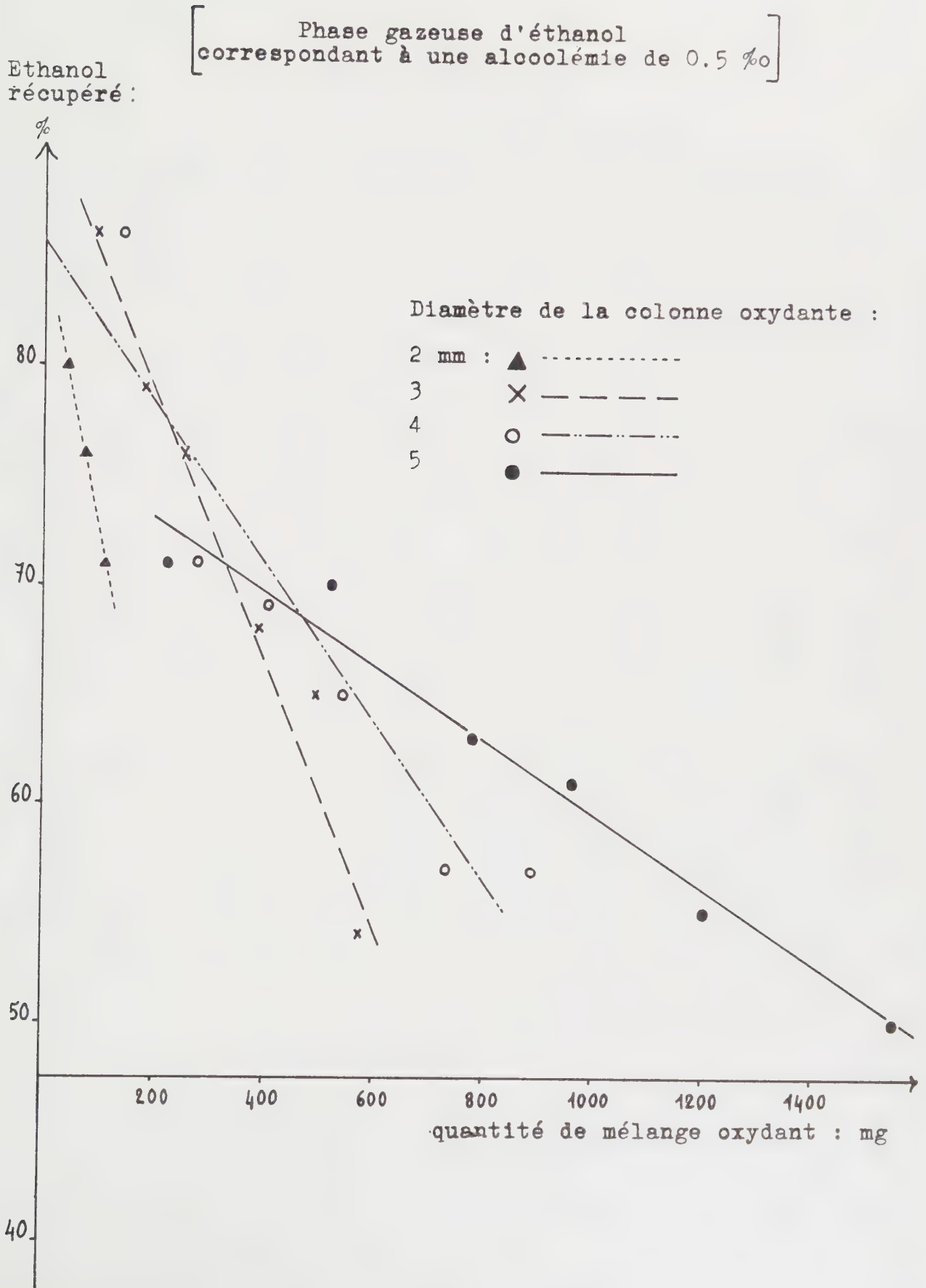


Tableau 12

Influence de la quantité de mélange oxydant
 (sur une phase gazeuse d'éthanol correspondant)
 à une alcoolémie de 2,0 ‰)

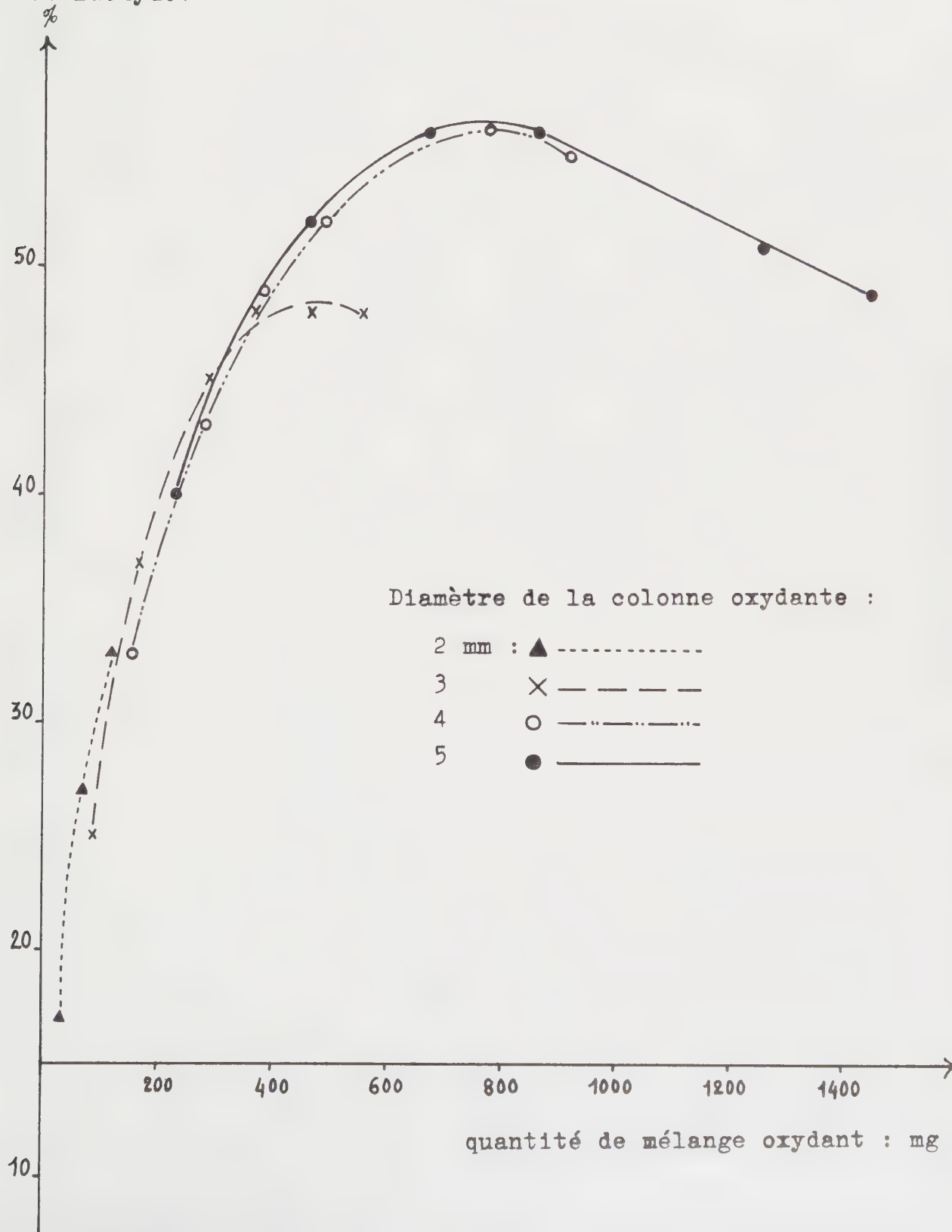
Colonne oxydante			CH ₃ CH ₂ OH en phase gazeuse					
Quantité de mélange mg	Diamètre mm	Longueur cm	Initial	Oxydé en CH ₃ CHO		Non oxydé		Récupéré
			µg/ml	µg/ml	%	µg/ml	%	%
35	2	1	1.09	0.19	17	0.79	72	89
70		2	1.09	0.29	27	0.65	60	87
122		3	1.11	0.37	33	0.53	48	81
89	3	1	1.09	0.27	25	0.67	61	86
167		2	1.09	0.40	37	0.49	45	82
286		3	1.11	0.50	45	0.36	32	77
364		4	1.10	0.53	48	0.28	25	73
464		5	1.10	0.53	48	0.21	19	67
554		6	1.12	0.54	48	0.18	16	64
153	4	1	1.13	0.37	33	0.59	52	85
280		2	1.13	0.49	43	0.40	35	78
380		3	1.09	0.53	49	0.30	28	75
489		4	1.09	0.57	52	0.24	22	74
779		5	1.10	0.62	56	0.05	5	61
916		6	1.10	0.61	55	0.02	2	57
228	5	1	1.10	0.44	40	0.47	43	83
459		2	1.07	0.56	52	0.24	22	74
669		3	1.08	0.61	56	0.11	10	66
858		4	1.08	0.61	56	0.04	4	60
1253		5	1.12	0.57	51	0.02	2	53
1446		6	1.08	0.53	49	0.00	0	49

Figure 13

Ethanol oxydé en acétaldéhyde
en fonction de la quantité de mélange oxydant

[Phase gazeuse d'éthanol
correspondant à une alcoolémie de 2.0 ‰]

Ethanol oxydé
en
acétaldéhyde :



Ethanol
non
oxydé :

Ethanol non oxydé
en fonction de la quantité de mélange oxydant

[Phase gazeuse d'éthanol
correspondant à une alcoolémie de 2.0 ‰]

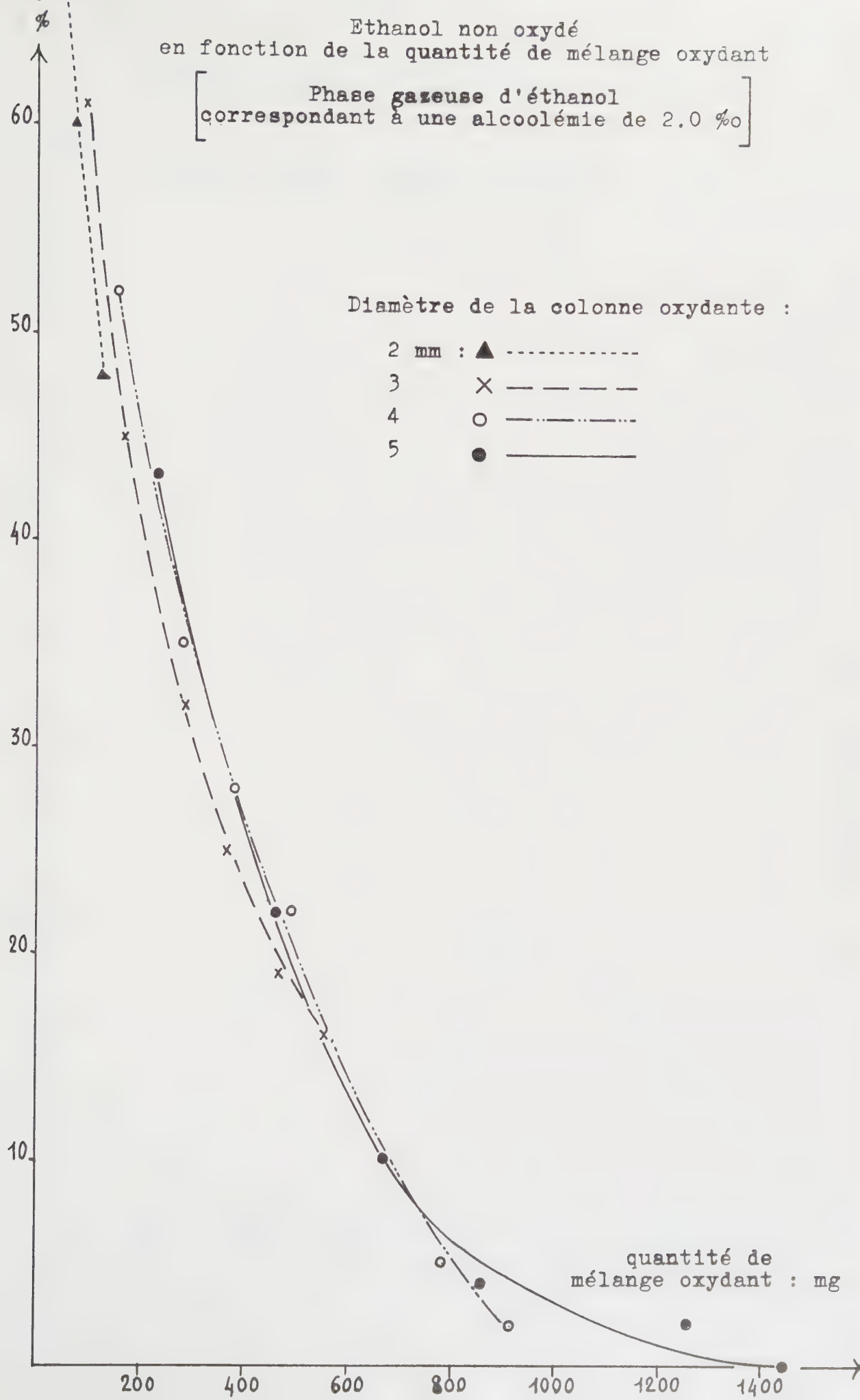


Figure 15

Ethanol récupéré
en fonction de la quantité de mélange oxydant

Ethanol
récupéré :

[Phase gazeuse d'éthanol
correspondant à une alcoolémie de 2.0 ‰]

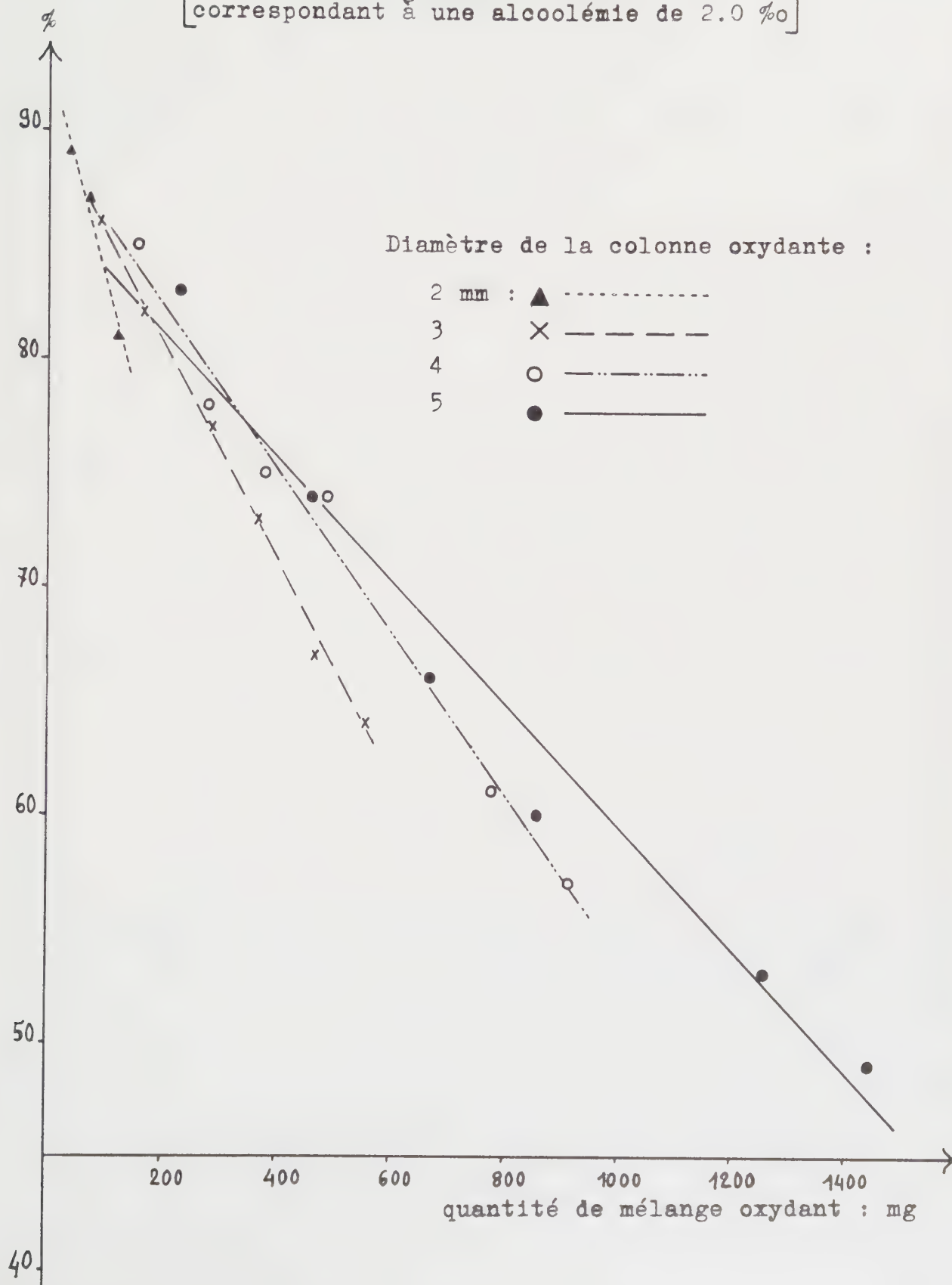


Figure 16

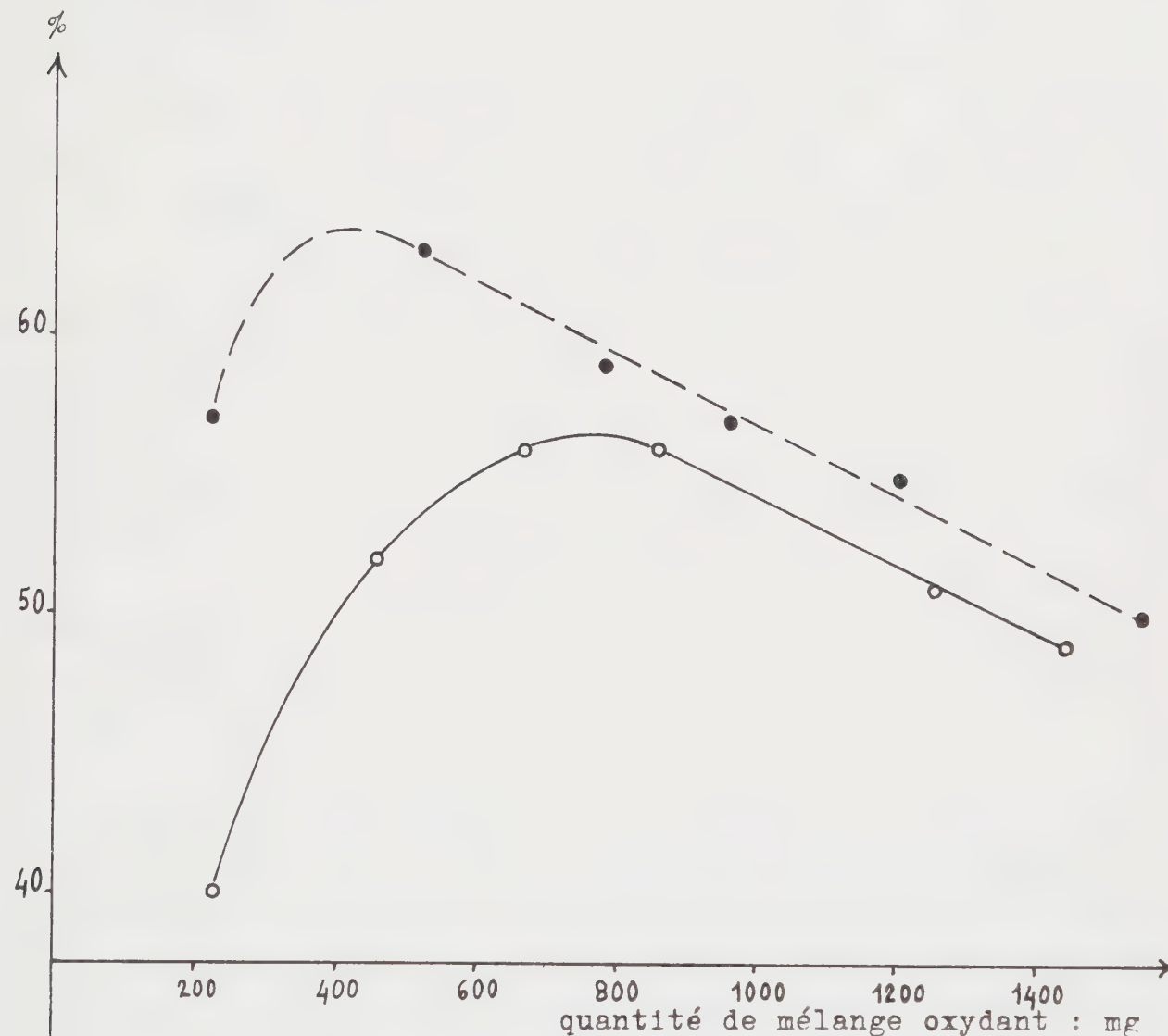
Ethanol oxydé en acétaldéhyde
en fonction de la quantité de mélange oxydant

Phase gazeuse d'éthanol
correspondant à une alcoolémie de :

0.5 ‰ : ● — — — — —

2.0 ‰ : ○ — — — — —

Ethanol oxydé
en
acétaldéhyde :



(Diamètre de la colonne oxydante : 5.0 mm)

Le fait que le domaine de linéarité ne s'étende pas au delà d'un taux d'alcoolémie de 1.5 ‰ lorsqu'on passe d'une colonne de 3 cm à une colonne de 4 cm de longueur confirme également les résultats précédents : les deux courbes réunies sur la figure 16 ne se rapprochant que très peu l'une de l'autre pour cette différence de longueur de la colonne oxydante.

Nous constatons également que la concentration en éthanol non oxydé de la phase gazeuse après passage sur le tube réactif augmente avec la concentration en éthanol de la phase gazeuse initiale, mais ceci d'autant moins que la colonne oxydante est plus longue.

4.2.2.2. Expériences complémentaires au moyen de colonnes oxydantes longues de 3 cm

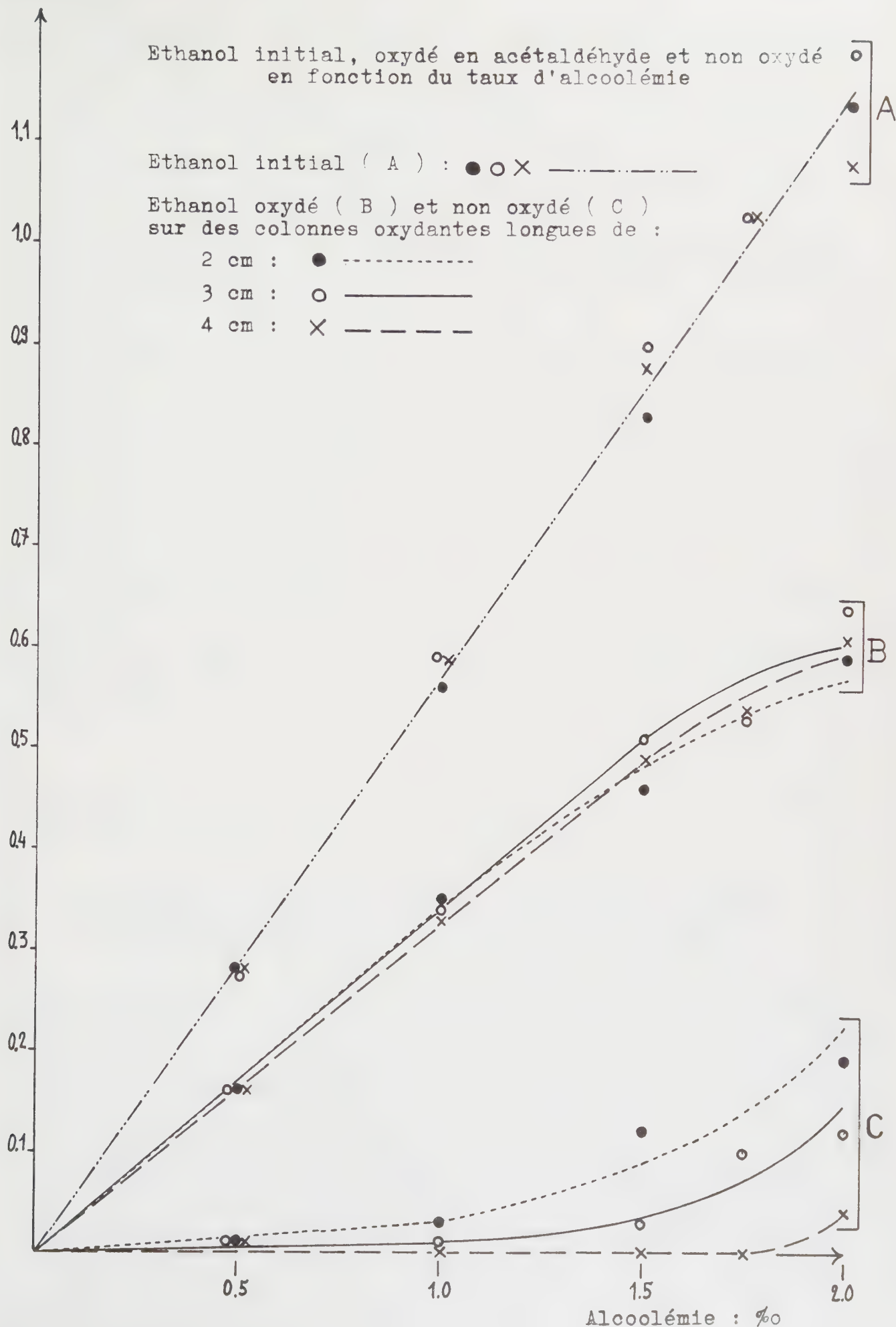
Nous effectuons une série d'expériences dans le but de confirmer, par des valeurs intermédiaires d'alcoolémie, les résultats indiqués sur le tableau 13 et la figure 17 (§ 4.2.2.1.) relatifs à l'utilisation de colonnes oxydantes longues de 3 cm puisqu'elles représentent la quantité de mélange oxydant assurant un domaine de linéarité maximum.

- Nous préparons des phases gazeuses d'éthanol correspondant à des alcoolémies de 0.125, 0.250, 0.375, 0.625, 0.750, 0.875, 1.125, 1.250, 1.375, 1.625, 1.750 et 1.875 ‰.
- Les résultats sont donnés sur le tableau 14 et la figure 18 : Ils confirment sur un nombre important de déterminations les résultats précédemment obtenus au § 4.2.2.1.; nous constatons en particulier que la concentration de l'éthanol oxydé en acétaldéhyde dans la phase gazeuse après passage sur un tube oxydant de 3 cm constitue bien une fonction linéaire du taux d'alcoolémie jusqu'à une valeur de celle-ci égale à 1.5 ‰ : le coefficient de corrélation de la droite passant par l'origine est de 0.99; il tient compte des 60 valeurs individuelles x_i obtenues pour 12 taux d'alcoolémie valant de 0.125 à 1.5 ‰.

Le tableau 14 donne également une estimation statistique de la précision avec laquelle la concentration en éthanol oxydé

Tableau 13 Ethanol initial, oxydé en acétaldéhyde et non oxydé en fonction du taux d'alcoolémie

Longueur de la colonne oxydante																
4 cm																
CH ₃ CH ₂ OH en phase gazeuse µg/ml																
Alcoolémie ‰	2 cm					3 cm					CH ₃ CH ₂ OH en phase gazeuse µg/ml					
	CH ₃ CH ₂ OH en phase gazeuse µg/ml					quantité (g) de mélange oxydant					CH ₃ CH ₂ OH en phase gazeuse µg/ml					CH ₃ CH ₂ OH en phase gazeuse µg/ml
	Non oxydé					Oxydé en CH ₃ CHO					Non oxydé					
	Initial	Oxydé en CH ₃ CHO	$\bar{x}$	x_i	$\bar{x}$	Initial	Oxydé en CH ₃ CHO	$\bar{x}$	x_i	$\bar{x}$	Initial	Oxydé en CH ₃ CHO	$\bar{x}$	x_i	$\bar{x}$	
0.5	x_i	$\bar{x}$	$\bar{x}$	x_i	$\bar{x}$	x_i	$\bar{x}$	$\bar{x}$	x_i	$\bar{x}$	x_i	$\bar{x}$	$\bar{x}$	x_i	$\bar{x}$	$\bar{x}$
	0.51	0.17	0.28	0.18	0.01	0.80	0.15	0.15	0.17	0.01	0.97	0.15	0.15	0.15	0.28	0.15
	0.53	0.18		0.15	0.01	0.79	0.17	0.01	0.17	0.01	0.97	0.16	0.01	0.16	0.16	0.16
	0.53	0.15	0.16	0.16	0.00	0.77	0.16	0.16	0.16	0.01	0.96	0.16	0.01	0.16	0.16	0.16
	0.52	0.16		0.15	0.01	0.78	0.16	0.16	0.17	0.01	0.96	0.16	0.01	0.16	0.16	0.16
1.0	0.56	0.34	0.56	0.33	0.04	0.81	0.32	0.03	0.34	0.01	1.03	0.32	0.01	0.32	0.59	0.32
	0.50	0.33		0.37	0.04	0.79	0.35	0.03	0.37	0.01	1.04	0.35	0.01	0.35	0.59	0.35
	0.56	0.37	0.55	0.34	0.03	0.81	0.37	0.03	0.31	0.01	1.03	0.37	0.01	0.32	0.33	0.33
	0.55	0.34		0.35	0.03	0.82	0.31	0.03	0.31	0.01	1.03	0.31	0.01	0.34	0.33	0.33
	0.56	0.35		0.35	0.01	0.80	0.35	0.01	0.35	0.01	1.03	0.35	0.01	0.33	0.33	0.33
1.5	0.50	0.46	0.52	0.48	0.13	0.74	0.51	0.12	0.46	0.02	1.03	0.51	0.02	0.49	0.88	0.49
	0.53	0.48		0.47	0.14	0.75	0.46	0.01	0.46	0.01	1.04	0.46	0.01	0.45	0.49	0.45
	0.51	0.47	0.46	0.47	0.10	0.73	0.49	0.03	0.49	0.03	1.02	0.49	0.03	0.50	0.49	0.50
	0.53	0.43		0.43	0.09	0.74	0.54	0.04	0.54	0.04	1.04	0.54	0.04	0.51	0.51	0.51
	0.53	0.45		0.45	0.15	0.77	0.53	0.04	0.53	0.04	1.03	0.53	0.04	0.50	0.50	0.50



est déterminée : l'écart-type est indiqué pour chaque valeur d'alcoolémie.

En ce qui concerne l'éthanol non oxydé, un rapide examen des valeurs individuelles x_i montre une dispersion très supérieure à celle que nous avons pour l'éthanol oxydé en acétaldéhyde; cette faible reproductibilité de l'éthanol non oxydé est d'ailleurs sans importance puisque le dosage indirect d'éthanol en phase gazeuse que nous tentons de réaliser repose sur la détermination de l'acétaldéhyde formé.

Le domaine de linéarité s'étendant pour l'éthanol oxydé en acétaldéhyde jusqu'à une valeur d'alcoolémie de 1.5 ‰ (avec un risque d'erreur systématique plus élevé lorsque le taux d'alcoolémie est très faible : 0.125 ‰ par exemple), nous effectuerons les expériences ultérieures en un point situé à mi-droite, c'est-à-dire en utilisant une phase gazeuse d'éthanol correspondant à une alcoolémie de 0.75 ‰.

D'autre part, les tableaux 13 (§ 4.2.2.1.) et 14 nous donnent, pour ces colonnes oxydantes longues de 3 cm, 110 valeurs pondérales nous permettant d'établir la quantité moyenne correspondante de mélange oxydant et son degré de précision exprimés par les chiffres ci-dessous :

$$\bar{x} = 0.80 \text{ g} \qquad s_{x_i} = \pm 0.033 \text{ g}$$

Nous utiliserons donc dorénavant des tubes de 5 mm de diamètre intérieur contenant 0.80 g de mélange oxydant.

4.2.2.3. Reproductibilité du taux d'oxydation de l'éthanol en acétaldéhyde pour une alcoolémie de 0.75 ‰

- Nous établissons pour cette valeur d'alcoolémie, le degré de reproductibilité du taux d'oxydation, en réunissant sur le tableau 15 les résultats relatifs à 30 déterminations à partir desquels nous obtenons un écart-type de 2.7 ‰ et des limites de confiance de $61 \pm 6 \%$ avec une probabilité de 95 %.

Bien que ne faisant pas l'objet d'une estimation statistique, les résultats concernant la teneur de la phase gazeuse en éthanol non oxydé sont donnés à titre indicatif; leur valeur moyenne est de 2 ‰.

Tableau 14 Ethanol initial, oxydé en acétaldéhyde et non oxydé
 en fonction du taux d'alcoolémie
 (sur des colonnes oxydantes longues de 3 cm)

Alcoolémie	Quantité de mélange oxydant		CH ₃ CH ₂ OH en phase gazeuse									
			Initial	Oxydé en CH ₃ CHO					Non oxydé			
	x _i	$\bar{x}$	$\bar{x}$	x _i	$\bar{x}$	s _{x_i} (+)	x _i	$\bar{x}$	x _i	$\bar{x}$	x _i	$\bar{x}$
%	g		µg/ml					%	µg/ml		%	
0.125	0.77	0.77	0.08	0.03	0.03	0.000	38	38	0.00	0.00	0	0
	0.75			0.03			38		0.00		0	
	0.79			0.03			38		0.00		0	
	0.77			0.03			38		0.00		0	
	0.78			0.03			38		0.00		0	
0.25	0.79	0.79	0.14	0.08	0.08	0.004	57	58	0.00	0.00	0	0
	0.80			0.08			57		0.00		0	
	0.79			0.08			57		0.00		0	
	0.80			0.08			57		0.00		0	
	0.79			0.09			64		0.00		0	
0.375	0.77	0.80	0.19	0.11	0.10	0.007	58	53	0.00	0.00	0	0
	0.80			0.10			53		0.00		0	
	0.80			0.09			47		0.00		0	
	0.82			0.10			53		0.00		0	
	0.82			0.10			53		0.00		0	
0.5	0.80	0.78	0.27	0.15	0.16	0.008	56	60	0.00	0.01	0	3
	0.79			0.17			63		0.01		4	
	0.77			0.16			59		0.01		4	
	0.78			0.16			59		0.01		4	
	0.78			0.17			63		0.01		4	
0.625	0.77	0.79	0.31	0.18	0.18	0.005	58	59	0.00	0.00	0	0
	0.78			0.19			61		0.00		0	
	0.81			0.19			61		0.00		0	
	0.82			0.18			58		0.00		0	
	0.78			0.18			58		0.00		0	
0.75	0.80	0.80	0.42	0.23	0.26	0.017	55	61	0.02	0.02	5	5
	0.80			0.26			62		0.02		5	
	0.80			0.27			64		0.02		5	
	0.80			0.25			60		0.02		5	
	0.80			0.27			64		0.03		7	

Tableau 14 Ethanol initial, oxydé en acétaldéhyde et non oxydé
 (suite 1) en fonction du taux d'alcoolémie
 (sur des colonnes oxydantes longues de 3 cm)

Alcoolémie	Quantité de mélange oxydant		CH ₃ CH ₂ OH en phase gazeuse									
			Initial	Oxydé en CH ₃ CHO					Non oxydé			
	x_i	$\bar{x}$	$\bar{x}$	x_i	$\bar{x}$	$s_{x_i}(\pm)$	x_i	$\bar{x}$	x_i	$\bar{x}$	x_i	$\bar{x}$
‰	g		µg/ml					‰	µg/ml		‰	
0.875	0.77	0.78	0.52	0.33	0.32	0.013	63	61	0.00	0.00	0	0
	0.80			0.33			63		0.00		0	
	0.77			0.30			58		0.00		0	
	0.79			0.32			62		0.00		0	
	0.79			0.31			60		0.00		0	
1.0	0.76	0.74	0.59	0.32	0.34	0.024	54	58	0.01	0.01	2	2
	0.72			0.35			59		0.01		2	
	0.76			0.37			63		0.01		2	
	0.72			0.31			53		0.01		2	
	0.72			0.35			59		0.01		2	
1.125	0.79	0.79	0.65	0.40	0.39	0.011	62	61	0.00	0.00	0	0
	0.78			0.39			60		0.00		0	
	0.79			0.41			63		0.00		0	
	0.79			0.39			60		0.00		0	
	0.82			0.38			58		0.00		0	
1.25	0.81	0.82	0.76	0.43	0.44	0.010	57	58	0.03	0.05	4	7
	0.83			0.45			59		0.02		3	
	0.81			0.44			58		0.08		11	
	0.83			0.43			57		0.05		7	
	0.80			0.45			59		0.07		9	
1.375	0.84	0.84	0.84	0.47	0.49	0.025	56	58	0.09	0.06	11	7
	0.82			0.50			60		0.06		7	
	0.86			0.51			61		0.05		6	
	0.83			0.45			54		0.05		6	
	0.86			0.50			60		0.05		6	
1.5	0.74	0.75	0.90	0.51	0.51	0.032	57	56	0.02	0.03	2	3
	0.75			0.46			51		0.01		1	
	0.73			0.49			54		0.03		3	
	0.74			0.54			60		0.04		4	
	0.77			0.53			59		0.04		4	

Tableau 14 Ethanol initial, oxydé en acétaldéhyde et non oxydé
 (suite 2) en fonction du taux d'alcoolémie
 (sur des colonnes oxydantes longues de 3 cm)

Alcoolémie	Quantité de mélange oxydant		CH ₃ CH ₂ OH en phase gazeuse									
			Initial	Oxydé en CH ₃ CHO					Non oxydé			
	x _i	$\bar{x}$	$\bar{x}$	x _i	$\bar{x}$	s _{x_i} (+)	x _i	$\bar{x}$	x _i	$\bar{x}$	x _i	$\bar{x}$
%	g		µg/ml					%	µg/ml		%	
1.625	0.84 0.87 0.84 0.83 0.86	0.85	0.98	0.53 0.54 0.57 0.49 0.52	0.53	0.029	54 55 58 50 53	54	0.07 0.03 0.08 0.02 0.01		7 3 8 2 1	4
1.75	0.83 0.82 0.82 0.82 0.81	0.82	1.03	0.58 0.55 0.53 0.52 0.49	0.53	0.034	56 53 51 50 48	52	0.08 0.07 0.10 0.12 0.15		8 7 10 12 15	10
1.75	0.81 0.85 0.81 0.83 0.84	0.83	1.05	0.60 0.59 0.61 0.54 0.61	0.59	0.029	57 56 58 51 58	56	0.06 0.03 0.07 0.05 0.12		6 3 7 5 11	6
1.875	0.85 0.85 0.84 0.85 0.88	0.85	1.10	0.61 0.62 0.58 0.50 0.56	0.57	0.048	55 56 53 45 51	52	0.08 0.09 0.08 0.05 0.09		7 8 7 5 8	7
2.0	0.80 0.82 0.80 0.80 0.78	0.80	1.19	0.66 0.64 0.69 0.63 0.60	0.64	0.034	55 54 58 53 50	54	0.14 0.08 0.14 0.14 0.12		12 7 12 12 10	11

Ethanol initial, oxydé en acétaldéhyde et non oxydé
en fonction du taux d'alcoolémie

(colonnes oxydantes longues de 3 cm)

Ethanol [initial ($\bar{x}$) : X
oxydé en acétaldéhyde : ●
non oxydé : ○

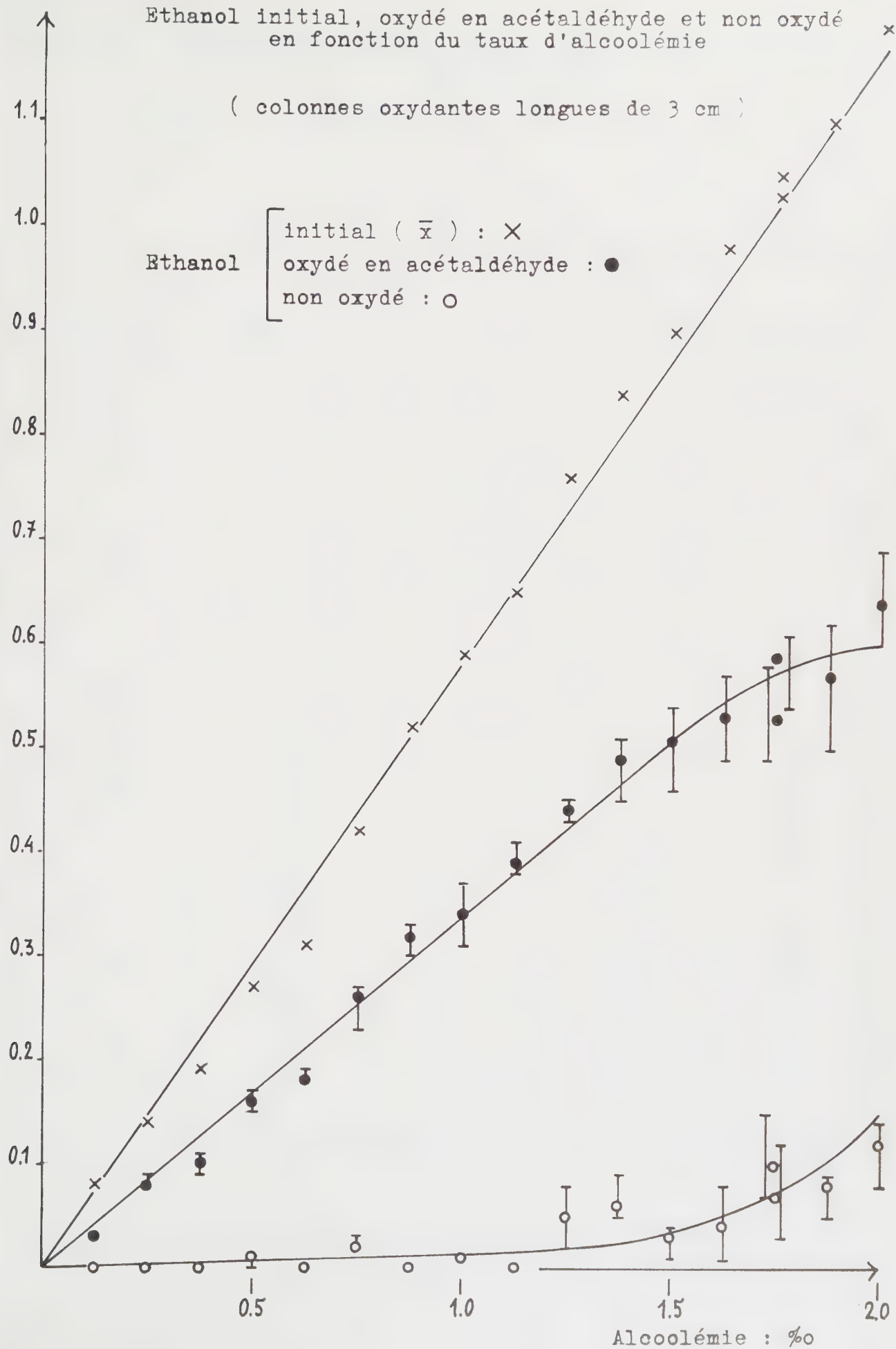


Tableau 15 Reproductibilité du taux d'oxydation de l'éthanol
 en acétaldéhyde
 (pour une alcoolémie de 0.75 ‰)

CH ₃ CH ₂ OH en phase gazeuse				
Initial ($\bar{x}$)	Oxydé en CH ₃ CHO (x_i)		Non oxydé (x_i)	
µg/ml	µg/ml	%	µg/ml	%
0.42	0.23	55	0.02	5
	0.26	62	0.02	5
	0.27	64	0.02	5
	0.25	60	0.02	5
	0.27	64	0.03	7
0.39	0.22	56	0.00	0
	0.23	59	0.01	3
	0.24	62	0.00	0
	0.22	56	0.00	0
	0.24	62	0.01	3
0.38	0.23	59	0.01	3
	0.22	58	0.00	0
	0.24	65	0.00	0
	0.24	65	0.00	0
	0.24	63	0.01	3
0.39	0.22	56	0.00	0
	0.22	59	0.00	0
	0.23	62	0.00	0
	0.23	62	0.00	0
	0.22	59	0.00	0
0.37	0.23	62	0.01	3
	0.23	62	0.01	3
	0.22	59	0.01	3
	0.23	61	0.00	0
	0.24	63	0.00	0
0.38	0.24	63	0.01	3
	0.23	61	0.01	3
	0.24	63	0.00	0
	0.23	61	0.00	0
	0.23	61	0.00	0

4.2.3. Influence de deux facteurs sur le taux d'acétaldéhyde

4.2.3.1. Influence de la vitesse de passage de la phase gazeuse sur le tube oxydant

- Au cours de cette série d'expériences, nous faisons varier de une à cinq minutes le temps de passage de la phase gazeuse sur la colonne oxydante, ce temps de passage ayant été jusqu'ici maintenu à trois minutes.

Lors de chaque expérience, nous préparons une phase gazeuse d'éthanol correspondant à une alcoolémie de 0.75 ‰.

Afin que les résultats obtenus soient strictement comparatifs, chacune des cinq expériences effectuées comporte cinq déterminations correspondant respectivement aux cinq durées de passage étudiées, d'où l'utilisation sur le tableau 16 du symbole $\bar{x}_5$ désignant, pour l'éthanol initial, la moyenne des cinq valeurs $\bar{x}$.

- Les résultats sont donnés sur le tableau 16 et la figure 19 :

Nous voyons que le temps de passage de trois minutes utilisé jusqu'ici doit être maintenu lors des expériences ultérieures car il permet d'obtenir, dans la phase gazeuse oxydée, une concentration maximum d'acétaldéhyde.

Toutefois, les limites de confiance de $61 \pm 6 \%$ données au § 4.2.2.3. montrent qu'un élargissement de ce temps de passage entre deux et quatre minutes ne modifie pas significativement la proportion d'acétaldéhyde formé.

Un temps de passage d'une minute provoque un abaissement sensible du taux d'éthanol oxydé en acétaldéhyde dû probablement à une rétention insuffisante de l'éthanol par le mélange oxydant, ce que semble démontrer la proportion importante d'éthanol retrouvé dans la phase gazeuse après oxydation.

Un temps de passage de cinq minutes provoque un léger abaissement de la concentration en acétaldéhyde de la phase gazeuse qui d'autre part ne contient presque plus d'éthanol; ceci peut être dû à une adsorption accrue de l'acétaldéhyde en raison d'une poussée plus faible de la phase gazeuse à travers la colonne oxydante ou à un phénomène d'oxydation dépassant le stade

de l'acétaldéhyde pour engendrer des produits non détectés par la méthode analytique utilisée.

4.2.3.2. Influence de la température

Bien que l'oxydation de l'éthanol à température ambiante présente pour nous le plus d'intérêt, nous effectuons quelques expériences destinées à mettre en évidence l'influence de la température.

- Nous utilisons des phases gazeuses d'éthanol correspondant à une alcoolémie de 0.75 ‰.

Nous effectuons les réactions d'oxydation à 0, 20, 50 et 70 °C en introduisant le tube réactif dans un manchon de verre thermostatisé par circulation d'eau et à 100, 120 et 150 °C en introduisant le tube réactif dans la gaine d'un bloc de chauffage (selon Pregl).

Le diamètre intérieur du manchon de verre comme celui de la gaine du bloc sont de 8 mm et leur longueur est de 5.5 cm.

Les tubes de verre contenant le mélange oxydant présentent, de part et d'autre du manchon de verre ou du bloc, des dépassements permettant de raccorder les sacs de plastique.

Afin que le mélange oxydant atteigne la température voulue avant le début de la réaction, les tubes sont introduits dans le manchon de verre ou le bloc de Pregl cinq minutes auparavant.

Nous nous assurons, par un contrôle thermique approprié, que les réactions d'oxydation sont réellement effectuées aux températures désirées à 0.5 °C près.

- Les résultats sont donnés sur le tableau 17 et la figure 20 :

Déjà possible à 0 °C, l'oxydation de l'éthanol en acétaldéhyde montre un rendement maximum de 62 % à 20 °C, température à laquelle les phénomènes de chimisorption, d'oxydation et de désorption sur la masse de contact concourent probablement de la façon la plus favorable.

De 20 à 50 °C, nous assistons à un fléchissement du taux d'acétaldéhyde produit, lequel remonte ensuite de 50 à 70 puis à 100 °C.

Tableau 16 Influence de la vitesse de passage de la phase gazeuse sur le tube oxydant

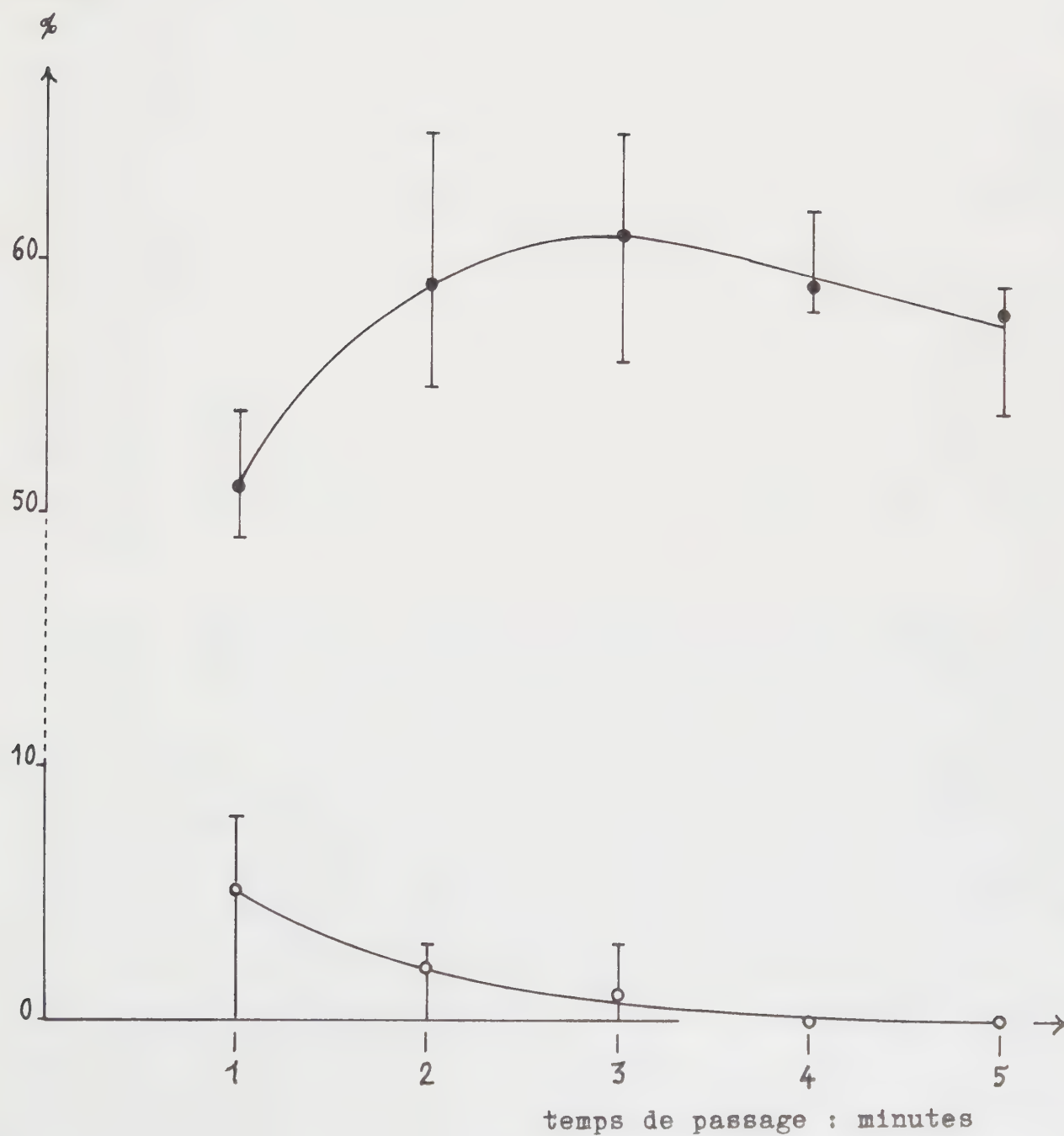
temps de passage	CH ₃ CH ₂ OH en phase gazeuse									
	Initial		Oxydé en CH ₃ CHO				Non oxydé			
minutes	μg/ml				%		μg/ml		%	
	$\bar{x}$	x_5	x_i	$\bar{x}$	x_i	$\bar{x}$	x_i	$\bar{x}$	x_i	$\bar{x}$
1	0.38 0.37 0.37 0.38 0.38 0.39	0.38	0.19 0.19 0.20 0.19 0.19	0.19	50 51 54 50 49	51	0.02 0.03 0.02 0.02 0.00	0.02	5 3 5 5 0	5
2	0.38 0.37 0.37 0.38 0.39	0.38	0.23 0.22 0.24 0.21 0.22	0.22	61 59 65 55 56	59	0.01 0.01 0.01 0.01 0.00	0.01	3 3 3 3 0	2
3	0.38 0.37 0.37 0.38 0.39	0.38	0.22 0.24 0.24 0.24 0.22	0.23	58 65 65 63 56	61	0.00 0.00 0.00 0.01 0.00	0.00	0 0 0 3 0	1
4	0.38 0.37 0.37 0.38 0.39	0.38	0.22 0.22 0.22 0.22 0.24	0.22	58 59 59 58 62	59	0.00 0.00 0.00 0.00 0.00	0.00	0 0 0 0 0	0
5	0.38 0.37 0.37 0.38 0.39	0.38	0.22 0.20 0.22 0.22 0.23	0.22	58 54 59 58 59	58	0.00 0.00 0.00 0.00 0.00	0.00	0 0 0 0 0	0

Figure 19

Influence de la vitesse de passage de la phase gazeuse
sur le tube oxydant

éthanol $\left\{ \begin{array}{l} \text{oxydé en acétaldéhyde : } \bullet \\ \text{non oxydé : } \circ \end{array} \right.$

Ethanol :



En bref, les résultats obtenus entre 0 et 100 °C peuvent être expliqués par un compromis entre la vitesse de la réaction de surface et celles des phénomènes d'adsorption et de désorption; les équilibres qui en résultent peuvent également justifier le taux maximum de 64 % seulement d'éthanol récupéré bien que la formation possible de produits réactionnels non détectés doive aussi être prise en considération.

Entre 100 et 150 °C, nous observons, dans la phase gazeuse après passage sur la colonne oxydante, une baisse progressive du taux d'acétaldéhyde aboutissant à 150 °C à une valeur extrêmement faible; le taux d'éthanol non oxydé suit la même évolution pour atteindre à 150 °C la même valeur moyenne de 4 %.

Ceci peut être dû à une vitesse de chimisorption croissante de l'éthanol et de l'acétaldéhyde sur le catalyseur, devenant très importante à 150 °C, (figure 22 § 5.1.) mais aussi à la formation d'autres produits réactionnels que l'acétaldéhyde :

Nous constatons en effet l'apparition sur le chromatogramme de pics supplémentaires lors des expériences réalisées à 120 et 150 °C. Ces pics de faible surface et d'allure arrondie sont caractéristiques d'une substance fortement retenue par le Porapak Q puis désorbée de façon désordonnée; ils ne présentent donc pas un temps de rétention reproductible qui permettrait de les identifier; nous supposons cependant qu'il pourrait s'agir d'acide acétique.

- Afin de compléter les résultats obtenus, des expériences ultérieures seront effectuées pour tenter de mettre en évidence la présence éventuelle d'acide acétique dans les produits réactionnels et pour établir dans quelle mesure l'éthanol et l'acétaldéhyde peuvent être adsorbés sur les constituants du mélange oxydant. Nous verrons également, au moyen d'"essais à blanc", réalisés sur des tubes ne contenant pas de réactifs, que les résultats ci-dessus ne sont dus ni à des réactions spontanées, ni à des pertes provenant d'un manque d'étanchéité.

4.3. Oxydation en acide acétique

Tableau 17

Influence de la température

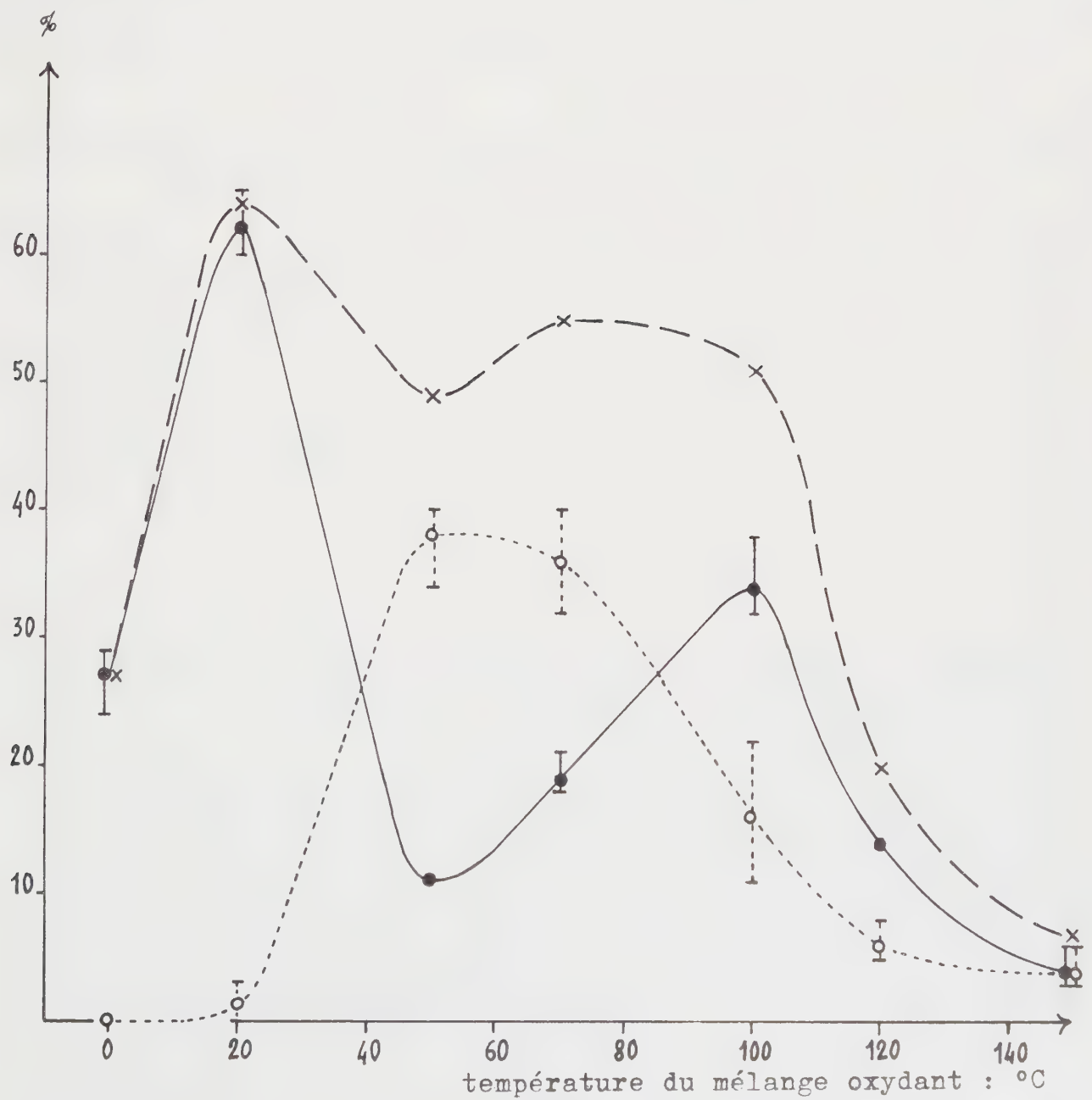
t°	CH ₃ CH ₂ OH en phase gazeuse										
	Initial	Oxydé en CH ₃ CHO				Non oxydé				Récupéré	
°C	μg/ml				%	μg/ml				%	
	$\bar{x}$	x _i	$\bar{x}$	x _i		x _i	$\bar{x}$	x _i	$\bar{x}$	x _i	$\bar{y}$
0	0.38	0.11	0.10	29	27	0.00	0.00	0	0	29	27
		0.11		29		0.00		0		29	
		0.09		24		0.00		0		24	
		0.10		26		0.00		0		26	
		0.11		29		0.00		0		29	
20	0.37	0.22	0.23	60	62	0.00	0.00	0	1	60	64
		0.23		62		0.01		2		65	
		0.24		65		0.00		0		65	
		0.22		60		0.00		0		60	
		0.24		65		0.01		3		68	
50	0.38	0.04	0.04	11	11	0.13	0.14	34	38	45	49
		0.04		11		0.15		40		51	
		0.04		11		0.15		40		51	
		0.04		11		0.14		37		48	
		0.04		11		0.15		40		51	
70	0.38	0.07	0.07	18	19	0.12	0.14	32	36	50	55
		0.08		21		0.14		37		58	
		0.07		18		0.15		40		58	
		0.07		18		0.12		32		50	
		0.07		18		0.15		40		58	
100	0.37	0.13	0.13	35	34	0.06	0.06	16	16	51	51
		0.12		32		0.08		22		54	
		0.13		35		0.06		16		51	
		0.14		38		0.06		16		54	
		0.12		32		0.04		11		43	
120	0.37	0.05	0.05	14	14	0.03	0.02	8	6	22	20
		0.05		14		0.03		8		22	
		0.05		14		0.02		5		19	
		0.05		14		0.02		5		19	
		0.05		14		0.02		5		19	
150	0.36	0.02	0.01	6	4	0.02	0.01	6	4	12	7
		0.01		3		0.01		3		6	
		0.01		3		0.01		3		6	
		0.01		3		0.01		3		6	
		0.01		3		0.01		3		6	

Influence de la température

éthanol

oxydé en acétaldéhyde :	●	————
non oxydé :	○	-----
récupéré ($\bar{x}$) :	×	- - - -

Ethanol :



4.3.1. Mise en évidence de l'acide acétique

Les réactions d'oxydation réalisées à 120 et 150 °C (§ 4.2.3.2.) font apparaître sur le chromatogramme des pics que nous pensons pouvoir attribuer à de l'acide acétique provenant d'une oxydation de l'éthanol.

De plus, les réactions d'oxydation effectuées au-dessous de 120 °C (§ 4.2.3.2.) laissent supposer la présence supplémentaire, dans la phase gazeuse oxydée, d'autres produits réactionnels que l'acétaldéhyde.

C'est pourquoi nous allons tenter, au cours des trois expériences suivantes réalisées à température ambiante, de mettre en évidence la présence d'acide acétique dans les produits d'oxydation.

4.3.1.1. Mise en évidence par saturation préalable de la colonne chromatographique

- Nous utilisons une phase gazeuse d'éthanol correspondant à une alcoolémie de 0.75 ‰.

Immédiatement avant d'effectuer les réactions d'oxydation, la colonne chromatographique est saturée à deux reprises par injection de 10 µg d'acide acétique.

(Nous avons déjà utilisé avec succès ce procédé aux § 3.2.1.3. et 3.2.2.2.).

- Les résultats sont donnés sur le tableau 18 :

Nous constatons lors de chaque réaction la présence d'une substance en faible quantité, accompagnant l'acétaldéhyde, que nous assimilons à de l'acide acétique étant donné les temps de rétention qui sont tout-à-fait caractéristiques.

Les chiffres obtenus pour la concentration de l'éthanol oxydé en acide acétique présentent une bonne reproductibilité si l'on tient compte du fait que ces valeurs sont extrêmement faibles. Il se peut néanmoins que le taux d'oxydation réel de l'éthanol en acide acétique soit important car celui-ci est peut-être fortement adsorbé sur le mélange oxydant.

Tableau 18

Mise en évidence de l'acide acétique
par
saturation préalable de la colonne chromatographique

CH ₃ CH ₂ OH en phase gazeuse												
Initial		Oxydé en CH ₃ CHO			Oxydé en CH ₃ COOH				Non oxydé			
μg/ml					μg/ml		%		μg/ml		%	
$\bar{x}$	x_i	$\bar{x}$	x_i	$\bar{x}$	x_i	$\bar{x}$	x_i	$\bar{x}$	x_i	$\bar{x}$	x_i	$\bar{x}$
0.39	0.22	0.23	56	59	0.02	0.01	5	4	0.00	0.01	0	1
	0.23		59		0.02		5		0.01		3	
	0.24		62		0.01		3		0.00		0	
	0.22		56		0.01		3		0.00		0	
	0.24		62		0.01		3		0.01		3	
	0.23		59		0.01		3		0.01		3	

4.3.1.2. Mise en évidence par oxydations répétées sur le même tube oxydant

- Nous utilisons une phase gazeuse d'éthanol correspondant à une alcoolémie de 0.75 ‰.

Nous effectuons 20 réactions d'oxydation en faisant passer 20 prélèvements de la phase gazeuse initiale sur le même tube réactif.

- Les résultats sont donnés sur le tableau 19 et la figure 21 :

Nous constatons tout d'abord, en observant le tableau 19, que ce procédé d'oxydations répétées sur le même tube oxydant nous permet de combattre dans une certaine mesure le pouvoir adsorbant du mélange oxydant ainsi que la rétention exercée par la colonne chromatographique de manière à obtenir à cinq reprises une libération d'acide acétique : classique pour trois pics avec un temps de rétention caractéristique; "désordonnée" pour les deux autres, apparaissant respectivement à la suite d'une injection de solution de référence et d'une injection de la phase gazeuse initiale.

En observant la figure 21, nous constatons que la concentration en éthanol non oxydé, pratiquement nulle jusqu'à la cinquième réaction, augmente dès lors : ce qui démontre bien qu'une colonne oxydante utilisée normalement (c'est-à-dire une seule fois) adsorbe une certaine proportion d'éthanol.

Cependant, le fait que cette concentration en éthanol non oxydé ne s'accroisse plus après la quatorzième réaction laisse supposer l'existence, à côté de l'acétaldéhyde, d'un ou plusieurs produits réactionnels parmi lesquels l'acide acétique.

La figure 21 nous montre aussi que la concentration de l'éthanol oxydé en acétaldéhyde demeure à peu près constante jusqu'à la onzième réaction; l'acétaldéhyde est donc beaucoup plus faiblement adsorbé que l'éthanol, ce que les expériences décrites au § 5.1. confirmeront.

Quant aux valeurs plus basses observées à partir de la douzième réaction, elles peuvent aussi s'expliquer par une oxydation plus poussée en acide acétique.

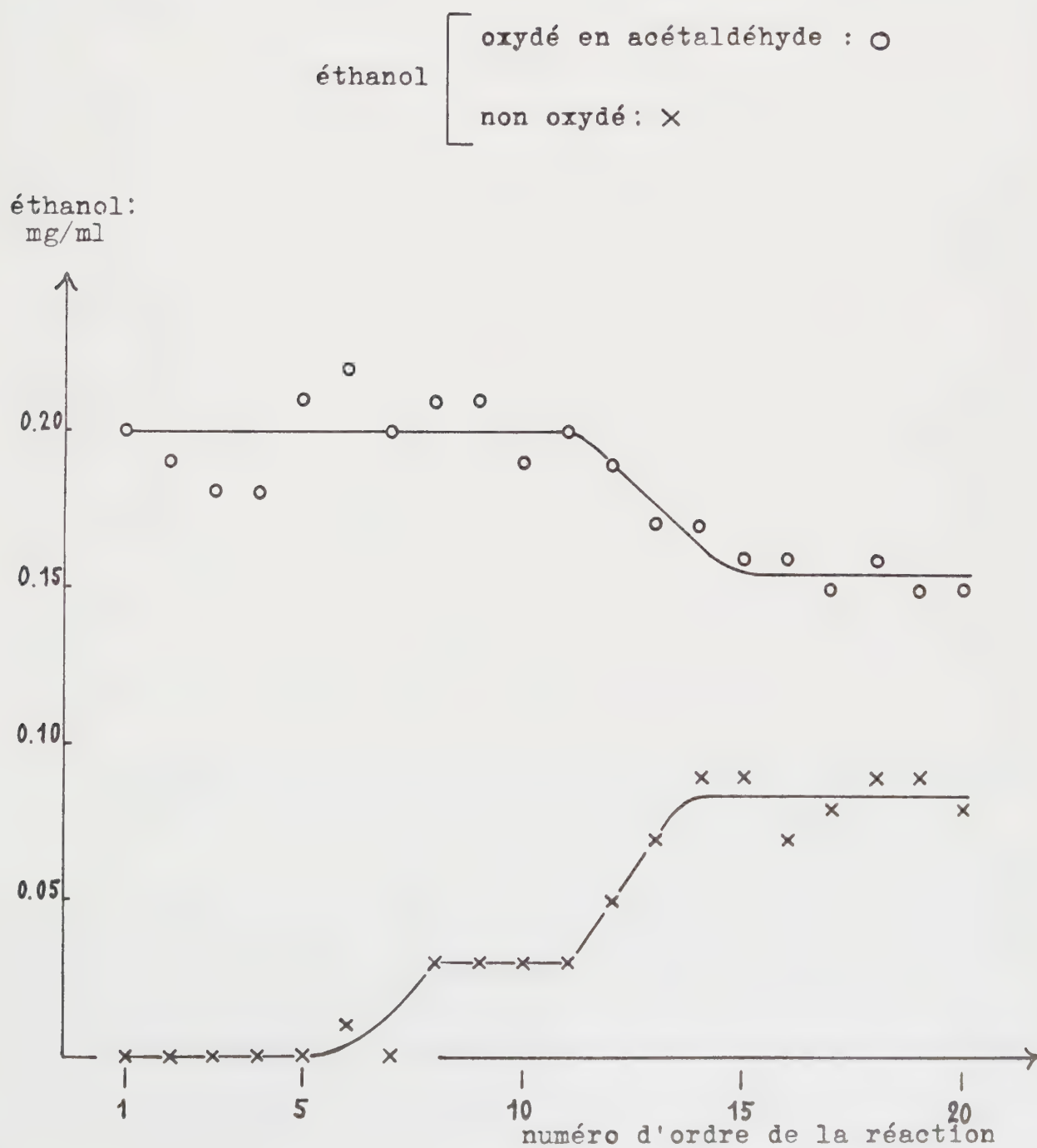
Tableau 19

Mise en évidence de l'acide acétique
par
oxydations répétées sur le même tube oxydant

numéro d'ordre de la réaction	Phase gazeuse			
	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$			CH_3COOH
	Initial	Oxydé en CH_3CHO	Non oxydé	
	$\mu\text{g/ml}$			μg
	$\bar{x}$	x_1	x_1	x_1
1	0.37	0.20	0.00	0.27
2		0.19	0.00	
3		0.18	0.00	
4		0.18	0.00	
5		0.21	0.00	
6		0.22	0.01	
7		0.20	0.00	
8		0.21	0.03	
9		0.21	0.03	
10		0.19	0.03	
11		0.20	0.03	
12		0.19	0.05	
13		0.17	0.07	
14		0.17	0.09	
15		0.16	0.09	0.57 1.65
16		0.16	0.07	
17		0.15	0.08	0.96 0.25
18		0.16	0.09	
19		0.15	0.09	
20		0.15	0.08	

Figure 21

Ethanol oxydé en acétaldéhyde et non oxydé
en fonction du numéro d'ordre de la réaction



4.3.1.3. Essai de mise en évidence au moyen d'une phase gazeuse initiale d'acétaldéhyde

- Nous préparons une phase gazeuse d'acétaldéhyde dont la concentration, de l'ordre de 0.4 µg/ml, soit sensiblement égale à celle d'une phase gazeuse d'éthanol correspondant à une alcoolémie de 0.75 ‰.

- Les résultats sont donnés sur le tableau 20 :

Nous constatons que le passage de la phase gazeuse d'acétaldéhyde s'effectue sur la colonne oxydante avec une perte moyenne de 40 %.

Nous verrons d'autre part sur le tableau 22 et la figure 22 (§ 5.1.), en tenant compte de la valeur à blanc correspondante, que l'acétaldéhyde est adsorbé à 20 °C à raison de 10 % seulement sur la quantité de catalyseur correspondant à celle contenue dans une colonne oxydante, tandis qu'il n'est pratiquement pas adsorbé sur l'oxydant isolé.

Les résultats obtenus plaident par conséquent également en faveur d'une oxydation dépassant le stade de l'acétaldéhyde. Le fait que l'acide acétique n'apparaisse pas sur le chromatogramme en dépit de l'utilisation d'une phase gazeuse initiale d'acétaldéhyde, n'exclut pas sa présence comme produit réactionnel car les quantités libérées au cours des deux précédentes expériences (§ 4.3.1.1. et 4.3.1.2.) étaient extrêmement faibles malgré les procédés utilisés : de saturation du Porapak Q et d'oxydations répétées sur le même tube oxydant.

4.3.2. Essai de détermination de l'acide acétique au moyen d'une colonne chromatographique de Porapak Q silanisé

- Le Porapak Q dont sont remplies nos colonnes chromatographiques nous a permis, dans certaines conditions (§ 4.3.1.1. et 4.3.1.2.), de mettre en évidence, comme produit d'oxydation de l'éthanol, une substance que nous assimilons à de l'acide acétique. Il s'oppose par contre à sa détermination correcte en très petites quantités en raison de la rétention excessive qu'il exerce sur cette substance, le procédé de saturation préalable que nous a-

Tableau 20

Essai de mise en évidence de l'acide acétique
par
utilisation d'une phase gazeuse initiale d'acétaldéhyde

CH ₃ CHO en phase gazeuse								
Initial		après passage sur le mélange oxydant			disparu			
mg/ml			%		mg/ml		%	
$\bar{x}$	x_j	$\bar{x}$	x_j	$\bar{x}$	x_j	$\bar{x}$	x_j	$\bar{x}$
0.41	0.23	0.24	56	60	0.18	0.17	44	40
	0.24		59		0.17		41	
	0.25		61		0.16		39	
	0.24		59		0.17		41	
	0.26		63		0.15		37	

vons parfois utilisé (§ 3.2.1.3., 3.2.2.2. et 4.3.1.1.) n'étant pas assez sûr pour un dosage de traces au cours d'expériences de longue durée.

- C'est pourquoi, pour tenter d'effectuer cette détermination, nous remplaçons le Porapak Q par du Porapak Q silanisé qui, tout en conservant certaines caractéristiques du produit précédent (sa tolérance envers l'eau notamment), présente sur lui l'avantage d'être moins polaire.

Cependant, cette diminution de polarité présente dans notre cas l'inconvénient de sensibiliser la colonne aux impuretés présentes dans le mélange oxydant et entraînées par la vapeur d'eau contenue dans la phase gazeuse, de sorte que le nouveau remplissage ne possède plus la propriété inhérente au produit non silanisé de retenir tel un filtre certaines impuretés.

Il en résulte, au moment de l'injection de la phase gazeuse, un véritable "mur parasite" apparaissant à la suite du "pic d'eau" et rendant impossible pendant plusieurs heures toute identification.

Il nous faut donc constater qu'une détermination chromatographique correcte de traces d'acide acétique dans la phase gazeuse oxydée n'est pas réalisable dans nos conditions de travail.

Chapitre 5

ETUDE PAR CHROMATOGRAPHIE GAZEUSE
DE L'INFLUENCE DES CONSTITUANTS DU MELANGE OXYDANT
SUR UNE PHASE GAZEUSE
D'ETHANOL OU D'ACETALDEHYDE

5.1. Influence de l'oxydant et du catalyseur seuls à 0, 20 et 150 °C

- Lors de nos précédentes expériences d'oxydation, nous avons utilisé des colonnes oxydantes préparées en introduisant, dans un tube de 5 mm de diamètre intérieur, 0.80 g de mélange oxydant (§ 4.2.2.2.) contenant 15 % de catalyseur.

Pour étudier l'influence de l'oxydant ou du catalyseur seul, nous utilisons ces mêmes tubes dans lesquels nous introduisons par conséquent 0.68 g de cérinitrate d'ammonium ou 0.12 g de palladium à 10 % sur sulfate de baryum.

Le matériel de thermostatisation nécessaire au cours de cette série d'expériences (manchon de verre et bloc de Pregl) ainsi que son mode d'utilisation ont déjà été décrits au § 4.2.3.2.

Nous préparons des phases gazeuses d'éthanol correspondant à une alcoolémie de 0.75 ‰ ou d'acétaldéhyde d'une même concentration.

- Les résultats sont donnés sur les tableaux 21 pour l'éthanol et 22 pour l'acétaldéhyde ainsi que sur la figure 22 avec les valeurs à blanc correspondantes établies au moyen de tubes ne contenant que les deux bouchons de laine de verre.

En ce qui concerne les valeurs à blanc, on peut noter que celle relative au passage de la phase gazeuse d'éthanol à la température de 0 °C est sensiblement plus faible que les autres et, qu'à cette température, les vapeurs d'éthanol sont retenues davan-

tage sur le tube vide que sur celui contenant l'oxydant, ce que l'on peut expliquer par un phénomène plus accentué de condensation sur les parois du tube.

Nous pouvons constater que ni l'éthanol, ni l'acétaldéhyde ne sont adsorbés à 0, 20 et 150 °C sur l'oxydant seul, les pertes observées n'étant pas significatives compte tenu des valeurs à blanc correspondantes.

Nous observons par contre à 0 °C, sur le catalyseur seul, une rétention quasi totale pour l'éthanol et assez marquée pour l'acétaldéhyde impliquant peut-être un phénomène de physisorption. En passant de 0 à 20 °C, l'adsorption sur le catalyseur seul diminue sensiblement en ce qui concerne l'éthanol surtout.

Nous constatons enfin, en faisant passer la phase gazeuse sur le catalyseur seul porté à 150 °C, une disparition totale et presque totale de l'éthanol et de l'acétaldéhyde. On peut supposer dans ce cas une très forte chimisorption de ces deux substances, mais peut-être aussi une oxydation catalytique de l'éthanol et de l'acétaldéhyde aux dépens de l'oxygène atmosphérique, aboutissant à des substances non décelables dans nos conditions de travail.

Ajoutons encore que ces dernières observations rappellent nettement celles que nous avons faites lors des tests d'oxydation effectués sur une phase gazeuse d'éthanol entre 100 et 150 °C (§ 4.2.3.2.).

5.2. Influence du catalyseur seul à 150 °C en atmosphère d'azote

- Afin de savoir si la disparition totale ou presque totale de l'éthanol ou de l'acétaldéhyde à 150 °C sur le catalyseur seul (§ 5.1.) a toujours lieu à partir d'une phase gazeuse ne contenant pratiquement pas d'oxygène, nous remplaçons l'atmosphère d'air baignant la phase gazeuse d'éthanol ou d'acétaldéhyde préparée habituellement (§ 3.3.1.2. ou 3.3.2.) par une atmosphère d'azote obtenue en faisant barbotter en continu de l'azote puriss dans la solution contenue dans le simulateur.

Afin que la concentration en éthanol ou en acétaldéhyde de la phase gazeuse n'atteigne pas en fin d'expérience des valeurs

Tableau 21 Influence de l'oxydant et du catalyseur seuls
sur une phase gazeuse
d'éthanol

t°	CH ₃ CH ₂ OH en phase gazeuse												
	Initial	après passage sur le tube vide				après passage sur l'oxydant seul				après passage sur le catalyseur seul			
°C	Mg/ml			%		Mg/ml			%		Mg/ml		
	$\bar{x}$	x_i	$\bar{x}$	x_i	$\bar{x}$	x_i	$\bar{x}$	x_i	$\bar{x}$	x_i	$\bar{x}$	x_i	$\bar{x}$
0	0.36	0.30 0.32 0.32 0.32 0.32	0.32	83 89 89 89 89	88								
	0.36					0.31 0.35 0.36 0.32 0.33	0.33	86 97 100 89 92	93				
	0.37									0.00 0.00 0.00 0.01 0.00	0.00	0 0 0 3 0	1
20	0.37	0.35 0.35 0.36 0.36 0.34	0.35	95 95 97 97 92	95								
	0.39					0.38 0.39 0.39 0.38 0.39	0.39	97 100 100 97 100	99				
	0.37									0.20 0.25 0.25 0.20 0.21	0.22	54 68 68 54 57	60

Tableau 22 Influence de l'oxydant et du catalyseur seuls
sur une phase gazeuse d'acétaldéhyde

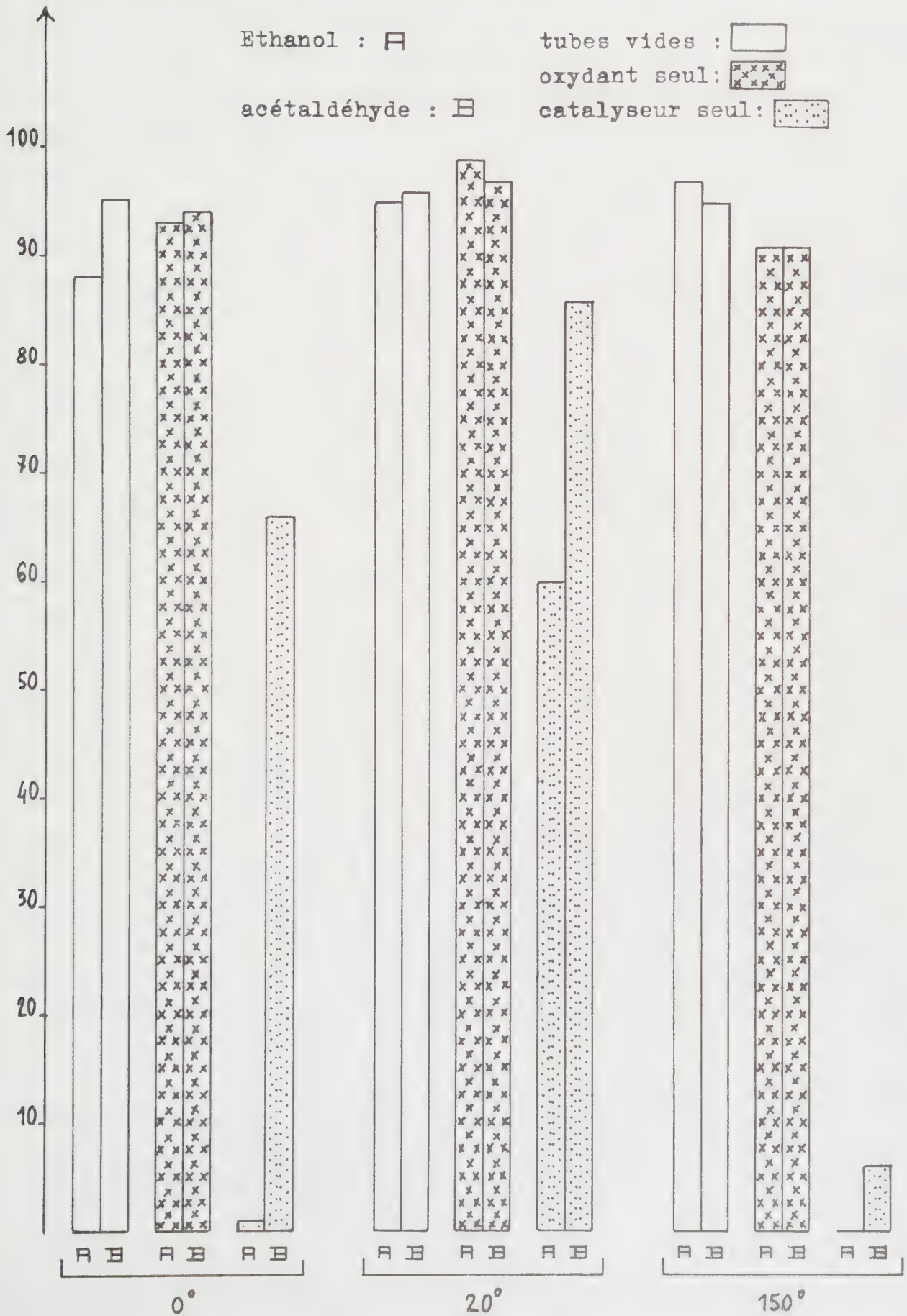
t°	CH ₃ CHO en phase gazeuse												
	Initial	après passage sur le tube vide				après passage sur l'oxydant seul				après passage sur le catalyseur seul			
°C	μg/ml			%		μg/ml			%		μg/ml		
	$\bar{x}$	x _i	$\bar{x}$	x _i	$\bar{x}$	x _i	$\bar{x}$	x _i	$\bar{x}$	x _i	$\bar{x}$	x _i	$\bar{x}$
0	0.42	0.39 0.40 0.41 0.38 0.41	0.40	93 95 98 91 98	95								
	0.41					0.38 0.38 0.39 0.37 0.40	0.38	93 93 95 90 98	94				
	0.42									0.28 0.28 0.28 0.27 0.28	0.28	67 64 67 64 67	66
20	0.41	0.38 0.40 0.38 0.40 0.40	0.39	93 98 93 98 98	96								
	0.40					0.38 0.39 0.39 0.37 0.40	0.39	95 98 98 93 100	97				
	0.41									0.34 0.36 0.36 0.34 0.36	0.35	83 88 88 83 88	86

Tableau 22 Influence de l'oxydant et du catalyseur seuls
 (suite) sur une phase gazeuse d'acétaldéhyde

t°	CH ₃ CHO en phase gazeuse													
	Initial	après passage sur le tube vide				après passage sur l'oxydant seul				après passage sur le catalyseur seul				
°C	mg/ml			%		mg/ml			%		mg/ml		%	
	$\bar{x}$	x_i	$\bar{x}$	x_i	$\bar{x}$	x_i	$\bar{x}$	x_i	$\bar{x}$	x_i	$\bar{x}$	x_i	$\bar{x}$	
150	0.41	0.38	0.39	93	95									
		0.39		95										
		0.41		100										
		0.38		93										
		0.39		95										
	0.40					0.35	0.36	88	91					
					0.36	90								
					0.37	93								
					0.36	90								
					0.38	95								
0.42										0.02	0.02	5	6	
									0.04	10				
									0.04	10				
									0.01	2				
									0.01	2				

Ethanol
ou
acétaldéhyde:
% ($\bar{x}$)

Influence de l'oxydant et du catalyseur seuls sur
une phase gazeuse d'éthanol ou d'acétaldéhyde



trop basses, en dépit d'une diminution constante due au barbotage continu de l'azote, nous introduisons dans le simulateur des solutions plus concentrées que d'habitude : de 2.83 mg/ml pour l'éthanol et de 0.375 mg/ml pour l'acétaldéhyde.

Cette diminution de la concentration, particulièrement marquée pour l'acétaldéhyde, n'altère pas la validité des résultats puisque nous faisons toujours alterner une injection directe de la phase gazeuse initiale avec une injection des vapeurs ayant traversé le catalyseur et que la solution d'acétaldéhyde contenue dans le simulateur est renouvelée comme d'habitude (§ 4.1.) après 4 injections.

Chaque série d'essais aussi bien pour l'éthanol que pour l'acétaldéhyde comporte 5 déterminations.

- Les résultats sont les suivants :

En ce qui concerne l'éthanol, nous avons une concentration moyenne de la phase gazeuse initiale égale à 0.34 µg/ml et nous constatons qu'il n'en reste en moyenne que les 3 % après passage sur le catalyseur.

En ce qui concerne l'acétaldéhyde, ces valeurs sont respectivement de 0.51 µg/ml et de 2 %.

Si nous comparons les taux ci-dessus de 3 et 2 % avec ceux obtenus à 150 °C également au § 5.1. et valant respectivement 0 et 6 %, nous pouvons constater que ces résultats ne présentent pas de différences significatives :

L'oxydation, catalysée par le palladium, de l'éthanol et de l'acétaldéhyde par l'oxygène de l'air n'est donc pas évidente; elle ne doit toutefois pas être exclue si l'on admet que l'oxygène adsorbé sur le catalyseur suffit peut-être à la réaliser.

Si tel n'est pas le cas, il faut envisager, outre une chimisorption très forte, un processus réactionnel d'un autre ordre aboutissant également à des produits non décelables dans nos conditions de travail.

5.3. Influence d'un mélange : oxydant-sulfate de baryum à 20 °C

Nous effectuons ces expériences afin de savoir si les proprié-

tés adsorbantes du catalyseur vis-à-vis de l'éthanol ou de l'acétaldéhyde sont dues partiellement au sulfate de baryum.

- Nous utilisons un mélange constitué de 85 % de cérinitrate d'ammonium et de 15 % de sulfate de baryum de manière à former des colonnes de même dimension que les colonnes oxydantes, c'est-à-dire de 5 mm de diamètre et de 3 cm de longueur.

Nous préparons des phases gazeuses d'éthanol correspondant à une alcoolémie de 0.75 ‰ ou d'acétaldéhyde d'une même concentration.

- Les résultats sont donnés sur le tableau 23 avec les valeurs à blanc déjà indiquées sur les tableaux 21 et 22 (§ 5.1.).

Etant donné le fait que le mélange : cérinitrate d'ammonium-sulfate de baryum n'exerce pratiquement aucune rétention sur l'éthanol et sur l'acétaldéhyde, nous pouvons en conclure que l'adsorption de ces deux substances sur le catalyseur est due à la seule action du palladium.

Chapitre 6

ETUDE DE L'OXYDATION A L'AIDE D'UN TRACEUR : L'ETHANOL-1-Cl4

A 20 ET A 150 °C

MESURE DE L'ACTIVITE RADIOACTIVE PAR SCINTILLATION LIQUIDE

Cette étude a pour but d'établir si les pertes qui caractérisent nos précédents essais doivent être imputés à un produit d'oxydation non décelable par chromatographie gazeuse dans nos conditions de travail ou fortement retenu sur le mélange oxydant.

6.1. Produits utilisés

- Nous utilisons comme traceur de l'éthanol-1-Cl4 absolu d'une activité spécifique égale à 2.0 microcuries par millimole provenant du Centre Radiochimique d'Amersham.
- Nous avons comme scintillateur du 2,5 diphényloxazole (PPO) Merck et comme solvant du toluène Merck pro anal.
La solution de scintillation, désignée par l'abréviation toluène-PPO, est préparée en dissolvant cinq grammes de scintillateur dans un litre de solvant.

6.2. Appareillage

- En plus de l'appareillage mentionné aux § 3.1.1. et 4.2.3.2., nous disposons d'un spectromètre à scintillation liquide Beckmann modèle LS 250 couplé à une machine à écrire télétype.

L'appareil indique, lors de chaque analyse, l'erreur statistique pour deux sigmas basée sur l'accumulation des coups : de plus de 20 % au début du comptage, elle tombe à ± 0.2 % pour 10^6 coups.

Les flacons à scintillation sont en verre spécial à faible teneur en potassium; leur capacité est d'environ 22 ml.

L'efficacité "absolue" de l'appareil, c'est-à-dire en l'absence de quenching, est établie au moyen de quatre préparations identiques en introduisant, dans 20.0 ml de toluène-PPO, 100 μ l d'un étalon de toluène-Cl4 d'une concentration radioactive de $4.36 \cdot 10^5$ DPM/ml.

Les comptages, effectués pendant 5 minutes donnent, avec une erreur de ± 0.5 %, une valeur moyenne de 41590 CPM et des valeurs minimale et maximale de 41467 et 41712 CPM.

L'efficacité absolue est donc de : $41590/43600 \cdot 100 = 95$ %.
Ce résultat est en outre confirmé en vérifiant l'activité spécifique de l'éthanol radioactif (§ 6.1.).

- Nous disposons également d'un désintégrateur à ultra-sons MSE qui sera utilisé pour tenter d'activer la désorption des molécules fixées sur les sacs de plastique et sur le mélange oxydant.

6.3. Mode opératoire

- Nous effectuons deux séries d'essais : l'une à 20 °C, l'autre à 150 °C comportant chacune 11 réactions d'oxydation.
- Nous préparons pour chaque série d'essais une phase gazeuse d'éthanol marqué correspondant à une alcoolémie de 0.75 ‰.
- Les réactions d'oxydation sont effectuées comme auparavant :
Les vapeurs, prélevées du simulateur au moyen d'un premier sac de plastique, sont chassées à travers le tube réactif contenant le mélange oxydant dans un deuxième sac et nous intercalons chaque test d'oxydation entre deux contrôles directs de la phase gazeuse initiale.
- Au cours de ces essais, nous mesurons l'activité :

de la phase gazeuse initiale provenant directement du simulateur
(échantillons A)

des vapeurs oxydées par passage sur le tube réactif
(échantillons B)

du sac de plastique ayant contenu les vapeurs oxydées
(échantillons C)

du mélange oxydant contenu dans le tube réactif
(échantillons D)

6.3.1. Préparation des échantillons

A et B : Phase gazeuse initiale et vapeurs oxydées

- Le sac de plastique contenant la phase gazeuse initiale ou les vapeurs oxydées est vidé en 8 à 12 minutes dans un flacon à scintillation contenant 20.0 ml de toluène-PPO par l'intermédiaire d'une pipette Pasteur, celle-ci étant reliée au sac au moyen d'un conduit de latex muni d'une pince d'Hoffmann destinée à régler le débit gazeux.

C : Sac de plastique ayant contenu les vapeurs oxydées

- Une fois vidé, le sac découpé en fragments est introduit dans un flacon à scintillation avec 18.0 ml d'acide acétique glacial dans le but de désorber les molécules fixées sur le sac et de provoquer un échange isotopique de l'acide acétique marqué éventuellement présent.
- Pour essayer d'activer la désorption dans l'acide acétique, le contenu de chaque flacon est soumis pendant 10 minutes à un flux d'ultra-sons d'une amplitude de 8 microns.
- Au bout d'une semaine, on en prélève 14.0 ml de solution acétique dont on introduit 5.0 ml dans une nouvelle série de flacons à scintillation; on ajoute alors aux flacons constituant les deux séries (ceux de la première contenant encore les fragments de plastique) 15.0 ml de toluène-PPO.

D : Mélange oxydant contenu dans le tube réactif

- Après passage des vapeurs sur le tube réactif, le contenu de celui-ci est recueilli dans un flacon à scintillation contenant 20.0 ml d'éthanol absolu inactif. Ce dernier possède l'avantage de dissoudre une partie du cérinitrate d'ammonium, ce qui facili-

te la désorption des molécules marquées fixées sur le mélange oxydant; il possède également l'avantage de limiter considérablement le phénomène de quenching dû à la couleur du cérinitrate d'ammonium : on constate en effet que la solution éthanolique recouvrant le résidu solide se colore rapidement en rouge par formation du complexe éthanol-cérinitrate, puis se décolore jusqu'à n'être plus que légèrement jaune pâle au bout de quelques jours en raison de la présence du catalyseur d'oxydation.

- Pour tenter d'activer la dissolution et la réduction du cérinitrate d'ammonium et, par conséquent, la désorption des molécules marquées fixées sur le mélange oxydant, chaque flacon est soumis, comme les échantillons C, à l'action des ultra-sons.
- Au bout d'une semaine, on en prélève 15.0 ml de surnageant éthanolique dont on introduit 5.0 ml dans une nouvelle série de flacons à scintillation; on ajoute alors aux flacons constituant les deux séries (ceux de la première contenant encore sous forme de dépôt un résidu oxydant) 15.0 ml de toluène-PP0.

6.3.2. Comptage des échantillons

- On mesure une première fois (CPM_1) l'activité de chaque échantillon en fixant la durée de comptage en fonction du taux d'erreur indiqué par le spectromètre à :

5 minutes pour la série A avec une erreur de ± 0.5 à 1.0%
 5 minutes pour la série B avec une erreur de ± 0.7 à 2.0%
 20 minutes pour les 2 séries C avec une erreur de ± 2.0 à 5.0%
 10 minutes pour les 2 séries D avec une erreur de ± 1.5 à 3.0%

- On mesure ensuite une seconde fois (CPM_2) l'activité des échantillons après adjonction de 100 μ l d'une solution de référence plus concentrée pour les séries A et B, plus diluée pour les séries C et D.

Ces deuxièmes mesures permettront de corriger par étalonnage interne les premiers résultats (CPM_1) obtenus à différentes efficacités (§ 6.4.)

- Les deux solutions de références sont préparées en abaissant,

par dilution dans le toluène-PP0, l'activité de l'éthanol-1-C14 absolu égale à 2.0 microcuries par millimole.

Etant donné l'importante dilution de l'éthanol et son très faible pouvoir de quenching dans le toluène-PP0, l'efficacité de ces solutions est pratiquement égale à celle de l'étalon de toluène marqué (§ 6.2.) : soit de 95 %.

L'activité de ces solutions de référence est déterminée sur 5 échantillons préparés au moyen de 100 µl de solution introduits dans 20.0 ml de toluène-PP0.

Pour la solution concentrée, l'activité moyenne obtenue avec des temps de comptage de 5 minutes (correspondant à une erreur de ± 1.0 %) est de 14438 CPM et les valeurs minimale et maximale sont de 14382 et 14465 CPM.

Pour la solution diluée, l'activité moyenne obtenue avec des temps de comptage de 10 minutes (correspondant à une erreur de ± 2.0 %) est de 1325 CPM et les valeurs minimale et maximale sont de 1308 et 1347 CPM.

En ce qui concerne la solution de référence diluée, les chiffres ci-dessus sont donnés après soustraction d'une valeur moyenne de blanc égale à 47 CPM obtenue en comptant pendant 50 minutes, avec une erreur de ± 5.0 %, cinq échantillons constitués par 20.0 ml de toluène-PP0.

- Des blancs sont préparés, de la même façon que les échantillons mais en l'absence de réaction d'oxydation, pour les séries C et D. Ils sont déterminés avec un temps de comptage de 50 minutes correspondant à une erreur de ± 5.0 %.

Leurs valeurs moyennes sont respectivement de 71 et 72 CPM pour la première et la deuxième série des échantillons C; de 69 et 74 CPM pour la première et la deuxième série des échantillons D.

6.4. Calculs

- L'efficacité du comptage (E %) est évaluée pour chaque échantillon, par rapport à celle de la solution de référence, au moyen de la relation générale suivante :

$$E \% = \frac{(CPM_2 - CPM_1)}{CPM_{\text{réf}}} \cdot 100$$

(CPM_{réf}) représentant l'activité moyenne de la solution de référence concentrée ou diluée.

On constate ainsi que le domaine d'efficacité se situe entre :

92 et 99 % pour les séries A et B

66 et 88 % pour les deux séries C

52 et 65 % pour les deux séries D

- L'activité (CPM₁) de chaque échantillon est ensuite corrigée pour une même efficacité égale à celle de la solution de référence, après avoir déduit les valeurs à blanc dans les séries C et D.

En ce qui concerne la seconde série des échantillons C et D, il faut tenir compte d'un facteur correctif supplémentaire (F) dont les valeurs numériques sont respectivement de 14/5 et 3, en raison du volume d'aliquot prélevé pour constituer ces séries (§ 6.3.1.).

L'activité corrigée de chaque échantillon dans chaque série peut donc être exprimée par la relation générale suivante :

$$(\text{CPM}_1 - \text{blanc}) \frac{100}{E \%} \cdot F$$

(le blanc étant négligeable dans les séries A et B et le facteur F égal à 1 dans ces mêmes séries A et B ainsi que dans les premières séries C et D).

- Pour chaque réaction d'oxydation, l'activité due aux molécules marquées adsorbées sur le sac de plastique est donc égale à la somme, dans les deux séries C, des activités corrigées des deux échantillons concernés.

Il en va de même pour les échantillons des deux séries D concernant l'activité due aux molécules marquées adsorbées sur le mélange oxydant.

Remarque :

Il suffirait de multiplier par le facteur 100/95 (§ 6.2. et 6.3.2.) les activités corrigées pour obtenir les résultats en

DPM; ceci ne présenterait cependant aucun intérêt puisque les activités des vapeurs oxydées, du sac de plastique et du mélange oxydant seront rapportées pour une même efficacité à celle de la phase gazeuse initiale (§ 6.5.1.).

6.5. Résultats

6.5.1. Présentation des résultats (activités corrigées)

- Le tableau 24 donne pour chaque série d'essais, à 20 et à 150 °C, les activités se rapportant à 12 déterminations de la phase gazeuse initiale effectuées en alternance avec 11 réactions d'oxydation.
- La figure 23 représente la courbe tracée au moyen de ces 24 déterminations de la phase gazeuse initiale.
Etant donné l'allure fortement décroissante de cette courbe, due à une impureté radioactive comme nous le verrons au § 6.5.2., nous rapportons, pour les deux séries d'essais à 20 et à 150 °C, chaque réaction d'oxydation suivant son numéro d'ordre (de 1 à 11) à une activité de référence "intermédiaire" de la phase gazeuse initiale lue sur la courbe entre les deux valeurs précédant et suivant la réaction d'oxydation considérée.
- Les tableaux 25 pour les essais réalisés à 20 °C et 26 pour ceux réalisés à 150 °C indiquent en CPM, pour chaque réaction d'oxydation, l'activité initiale de référence lue sur la courbe 23 ainsi que celles des vapeurs oxydées, du sac de plastique et du mélange oxydant, ces dernières étant également exprimées en % par rapport à l'activité initiale.
Ils indiquent également les valeurs moyennes relatives aux 5 dernières réactions d'oxydation, celles-ci devant seules être prises en considération, comme nous le verrons au § 6.5.2.
- Les figures 24 pour les essais effectués à 20 °C et 25 pour ceux effectués à 150 °C montrent les trois courbes obtenues en exprimant en CPM les activités des vapeurs oxydées, du sac de plastique et du mélange oxydant en fonction du numéro d'ordre de l'oxydation.

- En rapportant les paliers de ces courbes à celui de la figure 23, on obtient, en % de l'activité de la phase gazeuse initiale, des valeurs concordant parfaitement avec les moyennes se rapportant aux 5 dernières oxydations indiquées sur les tableaux 25 et 26.

6.5.2. Pureté radiochimique de l'éthanol - 1 - Cl₄ utilisé et

Validité des cinq dernières réactions d'oxydation

- L'allure décroissante des courbes représentées sur les figures 23, 24 et 25 ainsi que leur terminaison en palier laissent supposer que les vapeurs d'une substance présente à l'état d'impureté radioactive, mais beaucoup plus volatile que l'éthanol ou l'acétaldéhyde, seraient entraînées avec la phase gazeuse, mais assez rapidement épuisées pour que les échantillons relatifs aux 5 dernières réactions d'oxydation ne soient pas contaminés.

Pour tenter d'identifier ou de mettre en évidence cette impureté et pour nous assurer surtout qu'elle ne modifie pas le comportement en phase gazeuse de l'éthanol-1-Cl₄ introduit dans le simulateur, nous effectuons l'analyse par chromatographie gazeuse de l'éthanol radioactif utilisé.

- Un examen direct du produit radioactif permet de mettre en évidence une substance dont la concentration dans l'éthanol est de l'ordre de 1 % et dont le temps de rétention est pratiquement le même que celui de l'acétaldéhyde mesuré dans les mêmes conditions.
- L'analyse d'une phase gazeuse d'éthanol marqué, correspondant à une alcoolémie de 0.75 ‰ et préparée à partir du produit radioactif de la même façon que pour les expériences de scintillation, est ensuite effectuée :

Au cours de cette analyse, on constate tout d'abord que l'impureté décelable par examen direct de l'éthanol radioactif n'est plus visible dans la phase gazeuse en dépit d'un système chromatographique très sensible, même lors des premières injections

Tableau 24

Activité
de la phase gazeuse initiale d'éthanol
(en fonction du numéro d'ordre du prélèvement).

numéro d'ordre du prélèvement	Activité en CPM	
	Pour les oxydations à 20 °C	Pour les oxydations à 150 °C
1	50750	46109
2	30752	35570
3	27149	23539
4	21634	22892
5	23092	18663
6	15172	14796
7	17117	15967
8	15888	15279
9	14028	15392
10	12392	14784
11	10982	12584
12	12165	12898

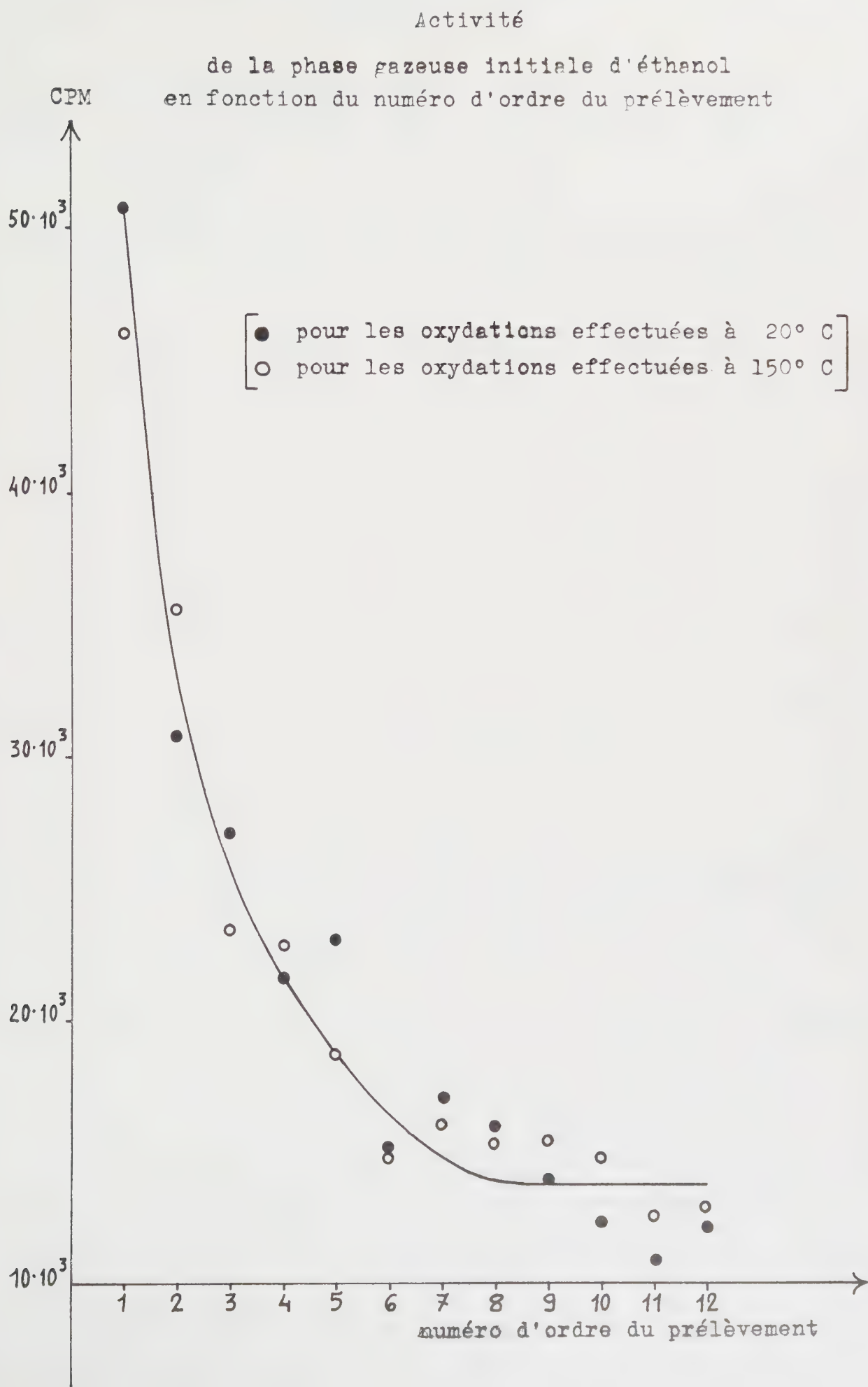


Tableau 25

Activités des réactions d'oxydation
effectuées à 20 °C

numéro d'ordre de l'oxydation	Activités individuelles des réactions d'oxydation						
	Initiale de Référence	des Vapeurs oxydées		du Mélange oxydant		du Sac de plastique	
	CPM	%		CPM	%	CPM	%
1	40000	23989	60	9425	24	4998	13
2	28800	15042	52	8448	29	2515	9
3	23200	13500	58	7378	32	1562	7
4	20000	13471	67	6806	34	1459	7
5	17400	9614	55	6347	36	1109	6
6	15500	8251	53	6272	40	700	5
7	14200	7370	52	6854	48	829	6
8	13800	6706	49	6491	47	761	6
9	13800	6148	45	5915	43	608	4
10	13800	6655	48	5755	42	562	4
11	13800	6659	48	6455	47	650	5
numéro d'ordre de l'oxydation	Activités moyennes des cinq dernières réactions d'oxydation						
	Initiale de Référence	des Vapeurs oxydées		du Mélange oxydant		du Sac de plastique	
	CPM	%		CPM	%	CPM	%
7 à 11	13880	6708	48	6294	45	682	5

Total = 98 %

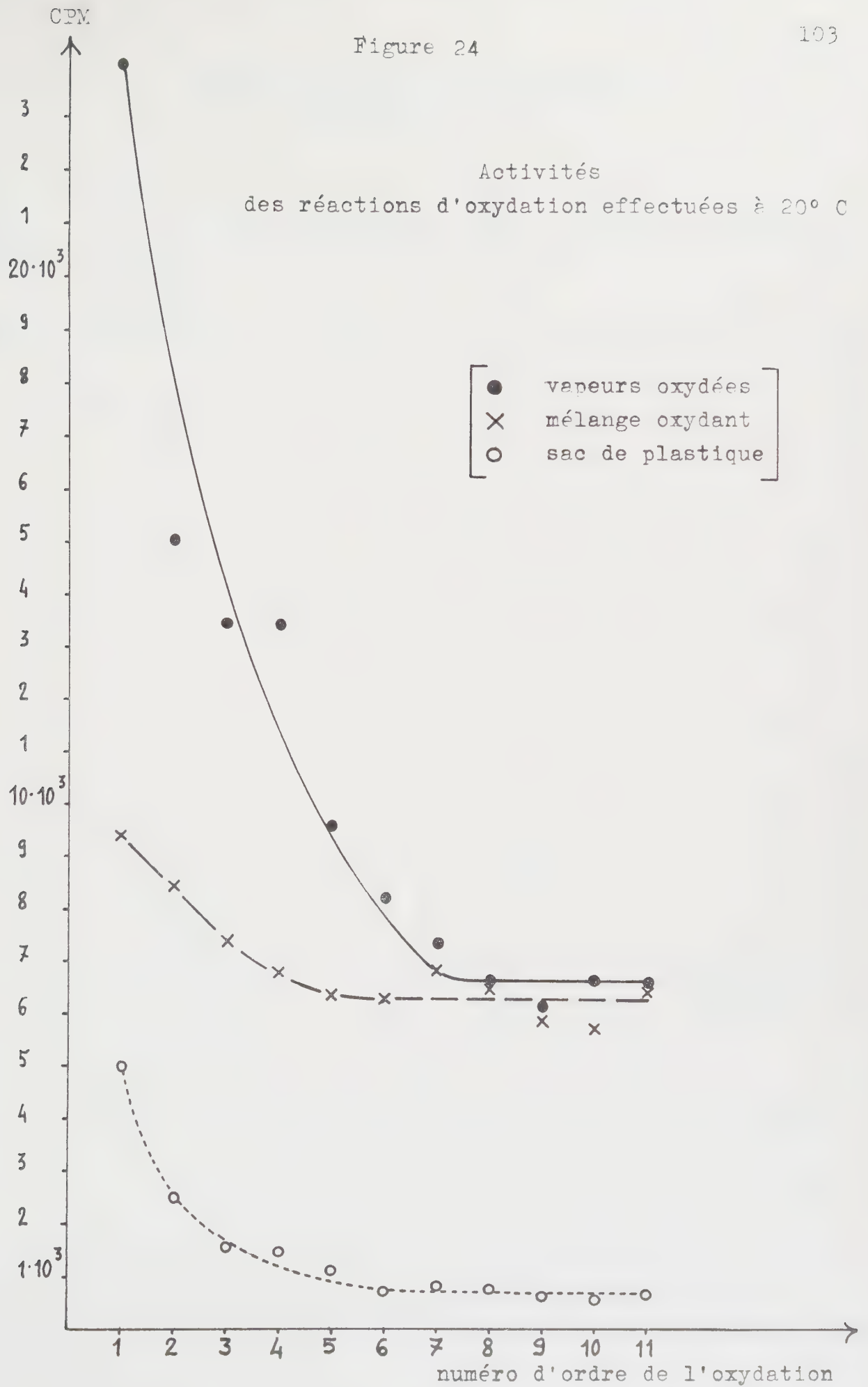


Tableau 26

Activités des réactions d'oxydation
effectuées à 150 °C

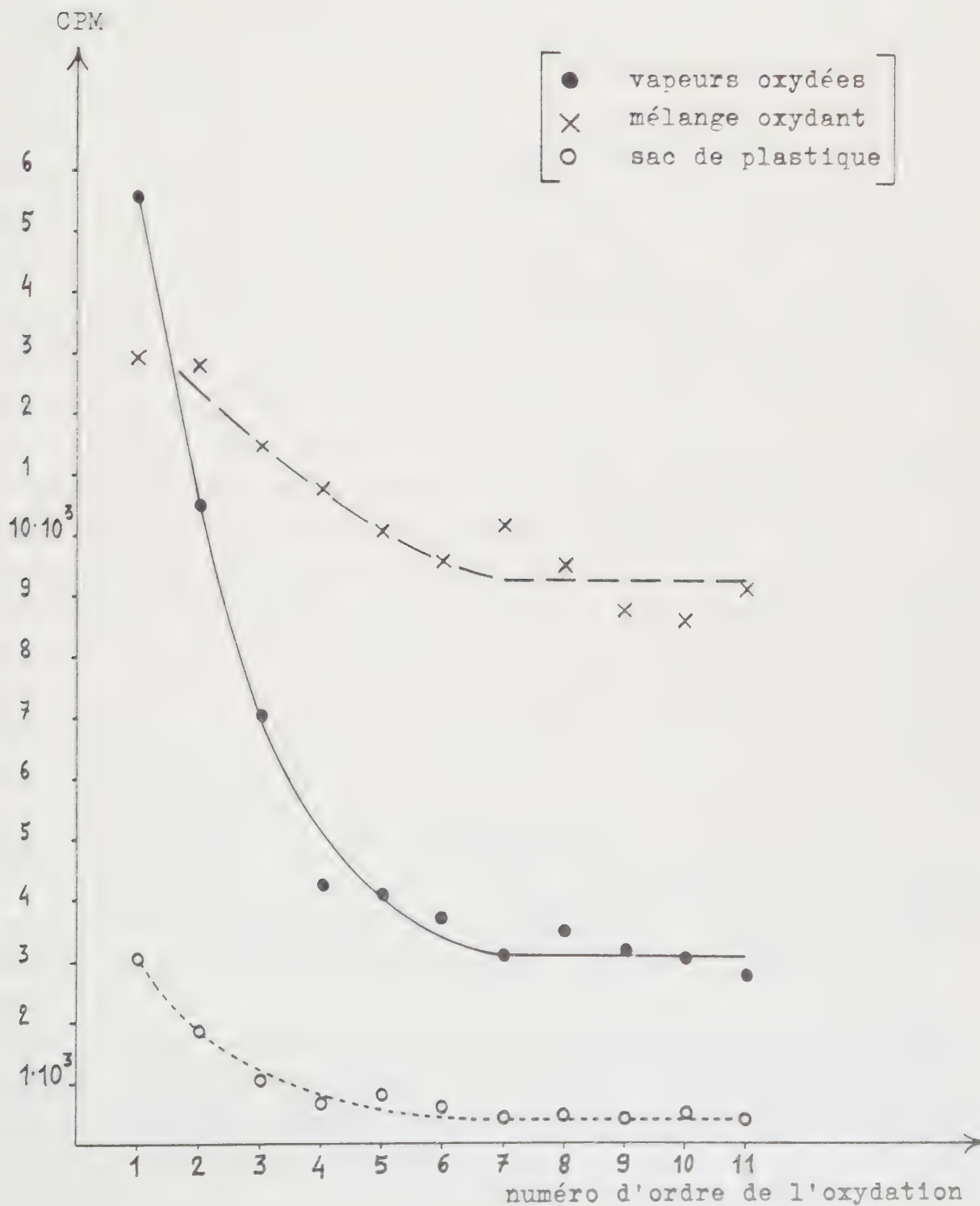
numéro d'ordre de l'oxydation	Activités individuelles des réactions d'oxydation						
	Initiale de Référence	des Vapeurs oxydées		du Mélange oxydant		du Sac de plastique	
		CPM	%	CPM	%	CPM	%
1	40000	15612	39	12941	32	3034	8
2	28800	10510	36	12793	44	1845	6
3	23200	7043	30	11496	50	1043	5
4	20000	4247	21	10771	54	656	3
5	17400	4086	23	10118	58	815	5
6	15500	3702	24	9607	62	584	4
7	14200	3088	22	10204	72	413	3
8	13800	3512	25	9553	69	460	3
9	13800	3185	23	8801	64	417	3
10	13800	3034	22	8632	63	508	4
11	13800	2785	20	9167	66	381	3
numéro d'ordre de l'oxydation	Activités moyennes des cinq dernières réactions d'oxydation						
	Initiale de Référence	des Vapeurs oxydées		du Mélange oxydant		du Sac de plastique	
		CPM	%	CPM	%	CPM	%
7 à 11	13880	3121	22	9271	67	436	3



 Total = 92 %

Figure 25

Activités
des réactions d'oxydation effectuées à 150° C



correspondant pourtant aux échantillons les plus contaminés. Il semble donc que la substance décelée en milieu éthanolique soit instable en présence d'eau et se décompose en engendrant un ou plusieurs produits extrêmement volatiles non décelables en chromatographie gazeuse dans nos conditions de travail.

Le fait que l'impureté visible par examen direct n'est pas décelable en phase gazeuse ainsi que l'allure de la courbe 23, très élevée au départ et rapidement décroissante, permettent déjà d'affirmer que la substance contaminant l'éthanol n'est pas l'acétaldéhyde.

Ce fait est confirmé par l'examen chromatographique d'une phase gazeuse d'éthanol inactif correspondant également à une alcoolémie de 0.75 ‰, mais préparée à partir d'une solution contenant 1 ‰ d'acétaldéhyde : on voit que, dans ce cas, l'éthanol et l'acétaldéhyde se comportent conformément aux étalonnages établis aux § 3.3.1.2. et 3.3.2. et que l'acétaldéhyde accompagne l'éthanol d'une façon constante au cours des 10 premières injections dans une proportion d'environ 12 ‰.

La nature de cette impureté, contaminant l'éthanol radioactif, ne peut cependant être précisée davantage en dépit d'un échange de correspondance avec le Centre Radiochimique d'Amersham.

L'analyse chromatographique de la phase gazeuse radioactive met par contre en évidence, au moyen de 10 injections successives, la très bonne reproductibilité de sa concentration en éthanol, laquelle est tout-à-fait en accord avec l'étalonnage présenté au § 3.3.1.2., la valeur moyenne obtenue étant de 0.38 µg/ml et les valeurs minimale et maximale de 0.38 et de 0.39 µg/ml. On peut donc admettre la validité, à 20 et à 150 °C, des 5 dernières réactions d'oxydation déterminées par scintillation liquide, l'impureté radioactive présente en quantités décroissantes lors des essais précédents ne modifiant ni la reproductibilité ni la concentration de la phase gazeuse d'éthanol.

- La validité de l'activité de 13800 CPM, que présente la phase gazeuse d'éthanol au niveau du palier de la figure 23, est d'ailleurs démontrée par le calcul de son activité théorique donnée par la relation suivante :

$$2 \cdot 22.2 \cdot 10^5 \cdot \frac{0.38}{46 \cdot 10^3} \cdot 430 \cdot \frac{95}{10^2} = 14980 \text{ CPM}$$

en tenant compte des facteurs ci-dessous :

concentration en éthanol de la phase gazeuse initiale = 0.38 µg/ml (§ 3.3.1.2. et 6.5.2.)

activité spécifique de l'éthanol-1-Cl4 = 2.0 µcuries/mmele (§ 6.1.)

1 µcurie = $22.2 \cdot 10^5$ DPM

1 mmele d'éthanol = $46 \cdot 10^3$ µg

volume moyen d'un sac de plastique = 430 ml (§ 3.1.1.)

efficacité du compteur à scintillation pour le carbone 14 = 95 % (§ 6.2.)

La différence entre l'activité théorique de 14980 CPM et la valeur expérimentale de 13800 CPM n'est en effet pas significative si nous tenons compte d'une légère baisse de la concentration en éthanol des vapeurs fournies par le simulateur, due au nombre important d'essais et si nous tenons compte surtout du fait que les essais par scintillation liquide portent sur des quantités totales et non plus sur des concentrations (§ 6.5.3.1.). Cette diminution de la concentration en éthanol de la phase gazeuse initiale serait de l'ordre de :

$$\frac{14980 - 13800}{14980} \cdot 100 = 8 \%$$

6.5.3. Conclusions

6.5.3.1. Oxydations effectuées à 20 °C

- L'activité de 48 % relative aux vapeurs oxydées semble à première vue assez éloignée du taux d'éthanol oxydé en acétaldéhyde égal à 61 % établi par chromatographie gazeuse au (§ 4.2.2.3.). Ces valeurs ne sont cependant pas incompatibles si nous tenons compte du fait que les déterminations, par chromatographie, de la phase gazeuse initiale et des vapeurs oxydées portent sur des concentrations, alors que l'estimation de leur activité par scintillation liquide concerne la quantité totale des vapeurs contenues dans les sacs de plastique; ces es-

timations dépendent par conséquent beaucoup plus étroitement du volume des sacs (430 ± 30 ml) et de leur élasticité (§ 3.1.1.) ainsi que des pertes pouvant se produire au cours des manipulations.

- L'activité de 45 % relative au mélange oxydant serait par conséquent un peu trop élevée; elle confirme cependant les résultats obtenus par chromatographie gazeuse, selon lesquels environ 40 % d'éthanol et 10 % d'acétaldéhyde peuvent être retenus sur le catalyseur (§ 5.1.).

Cette activité importante du mélange oxydant est aussi compatible avec les traces d'acide acétique mises en évidence par chromatographie gazeuse dans les vapeurs oxydées (§ 4.3.1.) et qui laissent supposer que des quantités plus importantes de cet acide restent adsorbées sur le mélange réactif.

- L'activité de 5 % relative à la paroi du sac de plastique ayant contenu les vapeurs oxydées complète à 98 % le bilan des oxydations effectuées à 20 °C.

6.5.3.2. Oxydations effectuées à 150 °C

- L'activité de 22 % relative aux vapeurs oxydées rend compte des taux de 4 % d'éthanol oxydé en acétaldéhyde et d'éthanol non oxydé déterminés par chromatographie gazeuse au § 4.2.3.2; les 14 % restant sont probablement dus à une oxydation dépassant le stade de l'acétaldéhyde : nous avons vu que l'acide acétique n'est pas quantitativement déterminé sur une colonne de Porapak Q (§ 3.2.1.3. et 3.2.2.2.).

- L'activité de 67 % relative au mélange oxydant peut provenir d'une chimisorption très forte de l'éthanol et de l'acétaldéhyde sur le catalyseur ou d'une oxydation, beaucoup plus importante qu'à 20 °C, dépassant le stade de l'acétaldéhyde.

Elle correspond aux résultats obtenus à cette même température par chromatographie gazeuse : présence de pics dus probablement à de l'acide acétique dans la phase gazeuse oxydée (§ 4.2.3.2.) et surtout pertes de l'ordre de 90 à 100 % observées, aux dépens d'une phase gazeuse initiale d'éthanol ou d'acétal-

déhyde, aussi bien sur le mélange oxydant (§ 4.2.3.2.) que sur le catalyseur seul en atmosphère d'air (§ 5.1.) ou d'azote (§ 5.2.).

L'activité de 3 % relative à la paroi des sacs de plastique ne complète qu'à 92 % le bilan radioactif des oxydations effectuées à 150 °C.

Ce manque de 8 % pourrait être dû à des pertes se produisant au cours des manipulations plus facilement qu'à 20 °C, mais elle pourrait aussi rendre compte d'une oxydation aboutissant à la formation de produits qui ne seraient pas retenus dans le toluène-PPO.

- En conclusion, nous pouvons relever la corrélation existant nettement, aussi bien à 20 qu'à 150 °C, entre les résultats obtenus par chromatographie gazeuse et par scintillation liquide.

DOSAGE DE L'ACÉTALDEHYDE FORMÉ PAR OXYDATION DE L'ETHANOL

- Etant donné les conditions qui nous sont imposées (voir chapitre 1), nous décidons de doser l'acétaldéhyde formé par oxydation de l'éthanol au moyen d'un mélange de chlorure d'hydroxylammonium et de bleu de thymol (14) (15) (16).
- Le dosage d'un aldéhyde par ce mélange réactif implique deux étapes dont la première est une réaction d'oximation; dans le cas de l'acétaldéhyde, elle est donc représentée comme suit :



Au cours de la seconde étape, l'acide chlorhydrique libéré fait virer le bleu de thymol du jaune orange au rouge.

- En prenant comme base un travail de Yoshitaka Kobayashi (16), nous mettons au point la préparation de tubes constitués de ce mélange réactif déposé sur un support de silicagel.

Les vapeurs sont prélevées comme d'habitude du simulateur au moyen d'un sac de plastique, puis chassées en trois minutes à travers un tube détecteur d'aldéhyde s'il s'agit de vapeurs d'acétaldéhyde, à travers un tube oxydant surmonté d'un tube détecteur d'aldéhyde s'il s'agit de vapeurs d'éthanol (figure 1 § 2.2.2.).

Lors de chaque série d'essais, nous effectuons toujours 5 déterminations dans les mêmes conditions sauf pour les mesures de pH où nous n'avons qu'une seule détermination (§ 7.1.4.).

7.1. Dosage de l'acétaldéhyde au moyen de tubes détecteurs à faible teneur en eau

Ils contiennent un réactif obtenu par évaporation sur du silicagel d'une solution eau-éthanol de chlorure d'hydroxylammonium et de bleu de thymol.

7.1.1. Essais préliminaires à la préparation des tubes

- Nous utilisons, pour ces essais, des phases gazeuses d'acétaldéhyde de 0.57 µg/ml.
- Des expériences concernant le diamètre des tubes contenant le réactif, la granulométrie du silicagel, la teneur par rapport au silicagel du chlorure d'hydroxylammonium et du bleu de thymol nous amènent aux constatations suivantes :

Des tubes de verre dont le diamètre intérieur est plus petit que 2 mm présentent, par rapport à ceux-ci, l'avantage d'augmenter la sensibilité de la réaction, c'est-à-dire la longueur de la portion de tube virée au rouge, mais ils augmentent aussi de façon trop importante la résistance mécanique du système.

En utilisant, au lieu de silicagel dont le diamètre des grains est compris entre 0.2 et 0.5 mm, un produit de granulométrie plus élevée que 0.5 mm, nous constatons une diminution de la résistance mécanique ainsi qu'un accroissement de la sensibilité, mais la limite de coloration devient trop indistincte.

Avec un réactif dont la teneur en chlorure d'hydroxylammonium est de 0.8 au lieu de 0.9 %, la sensibilité de la réaction augmente, mais l'intensité de la zone virée devient trop faible et sa limite n'est plus assez nette.

En faisant passer de 0.02 à 0.01 % la teneur en bleu de thymol du réactif, on remarque que la couleur rouge de la zone virée devient beaucoup moins intense alors que sa longueur reste la même, la sensibilité n'étant pas modifiée.

7.1.2. Préparation des tubes détecteurs

- Pour obtenir 10 g de réactif : 9.0 ml d'une solution aqueuse de chlorure d'hydroxylammonium Merck pro anal. de 1.0 g/100 ml et 5.0 ml d'une solution éthanolique de bleu de thymol Merck de 40 mg/100 ml sont versés sur 10 g de silicagel Merck, dont le diamètre des grains est de 0.2 à 0.5 mm.

- Cette préparation est ensuite chauffée à 70 °C sous vide pendant 15 minutes.

Nous obtenons ainsi un réactif granulaire d'aspect sec et vivement coloré en orange, contenant 0.9 % de chlorure d'hydroxylammonium et 0.02 % de bleu de thymol.

- Ce réactif est ensuite introduit dans des tubes de verre de 60 mm de longueur et de 2 (>1.9 , <2.1) mm de diamètre et maintenu aux deux extrémités des tubes par un peu de mousse de plastique.

7.1.3. Courbes d'étalonnage

7.1.3.1. Courbe d'étalonnage de l'acétaldéhyde :

Longueur de la zone rouge en fonction de la concentration en acétaldéhyde de la phase gazeuse

- Cette courbe est obtenue à partir de solutions d'acétaldéhyde introduites dans le simulateur.
- Les résultats sont donnés sur le tableau 27 et la figure 26 (courbe A).

En observant le tableau 27, nous voyons que les résultats individuels relatifs à chaque phase gazeuse présentent une reproductibilité satisfaisante.

La courbe A de la figure 26 montre par contre que la longueur de la portion de tube ayant réagi ne représente pas une fonction linéaire de la concentration en acétaldéhyde de la phase gazeuse : cet inconvénient résulte du fait que la partie inférieure du tube se sature davantage en acétaldéhyde.

7.1.3.2. Courbe d'étalonnage de l'éthanol oxydé :

Longueur de la zone rouge en fonction du taux d'alcoolémie

- Cette courbe est obtenue à partir de solutions d'éthanol introduites dans le simulateur.

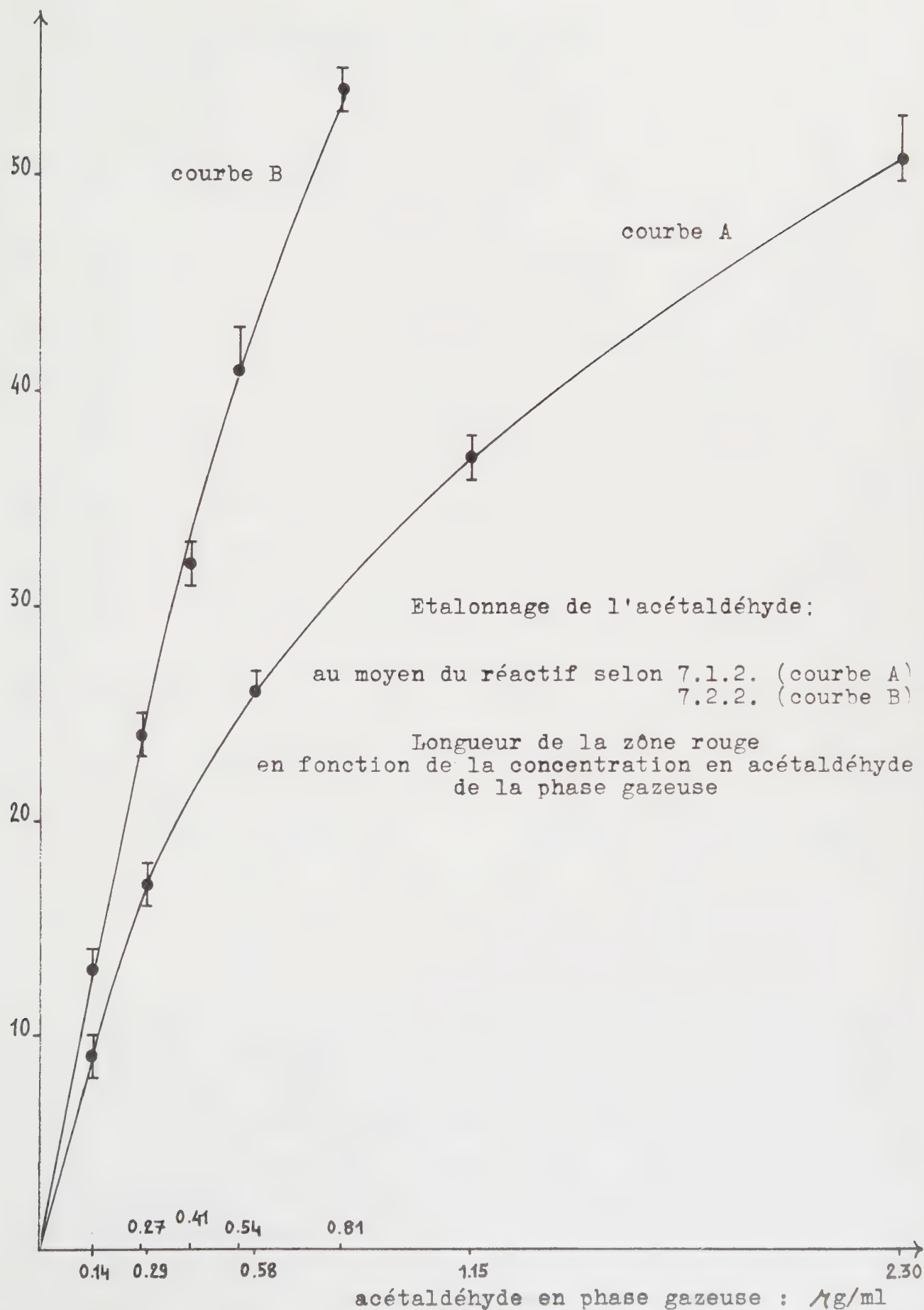
Le tube oxydant, de 5 mm de diamètre intérieur, contient, comme au § 2.2.2., 0.2 g de mélange oxydant.

Tableau 27 Etalonnage de l'acétaldéhyde
(au moyen du réactif selon 7.1.2.)

Acétaldéhyde en phase gazeuse	Longueur de la zone rouge	
$\mu\text{g/ml}$	mm	
	x_i	$\bar{x}$
0.14	10 10 8 10 9	9
0.29	16 18 16 17 17	17
0.58	27 26 26 26 26	26
1.15	37 37 36 38 38	37
2.30	53 50 51 52 51	51

Figure 26

longueur
de la
zone rouge:
mm



- Les résultats sont donnés sur le tableau 28 et la figure 27 (courbe A).

Là encore, nous constatons la bonne reproductibilité des résultats individuels, tandis que la courbe obtenue montre que la longueur de la portion de tube virée au rouge n'est pas une fonction linéaire du taux d'alcoolémie, ce que les résultats obtenus avec une phase gazeuse d'acétaldéhyde (§ 7.1.3.1.) laissaient évidemment prévoir.

7.1.4. Stabilité du réactif de l'acétaldéhyde

- Il est utile de préciser que les deux étalonnages présentés ci-dessus (§ 7.1.3.1. et 7.1.3.2.) ont été effectués avec un réactif préparé la veille, car ce dernier évolue malheureusement dans le temps d'une façon très sensible : Tandis que les résultats sont tout-à-fait reproductibles avec plusieurs réactifs préparés le même jour, nous constatons par contre que la sensibilité de la réaction (soit la longueur de la portion rouge du tube) augmente linéairement avec l'âge du réactif.
- Nous donnons ci-dessous des résultats mettant en évidence cette évolution : ils ont été obtenus à partir d'une phase gazeuse d'éthanol correspondant à une alcoolémie de 1.0 ‰ avec des colonnes oxydantes de 0.2 g.

Age du réactif (jours)	Longueur de la zone rouge (mm)
1	14
3	16
5	18
13	24
20	30

Ceci explique les valeurs de 13 et 16 mm obtenues respectivement pour une alcoolémie de 1.0 ‰ lors de l'étalonnage présenté au § 7.1.3.2. et au cours de l'expérience décrite au § 2.2.2., cette dernière ayant été effectuée avec un réactif de trois jours.

Au bout de trois semaines environ, cette évolution se manifeste par le changement de couleur du réactif passant progressivement de l'orange au rouge.

Tableau 28 Etalonnage de l'éthanol oxydé
 au moyen du réactif selon 7.1.2.
 et avec des colonnes oxydantes de 0.2 r.

Ethanol en phase gazeuse		Longueur de la zone rouge	
Alcoolémie	Concentration	mm	
°/oo	µg/ml	x_i	$\bar{x}$
0.5	0.27	9 7 8 8	8
1.0	0.54	12 13 13 13 12	13
1.5	0.81	15 14 16 14 16	15
2.0	1.08	16 16 16 15 17	16

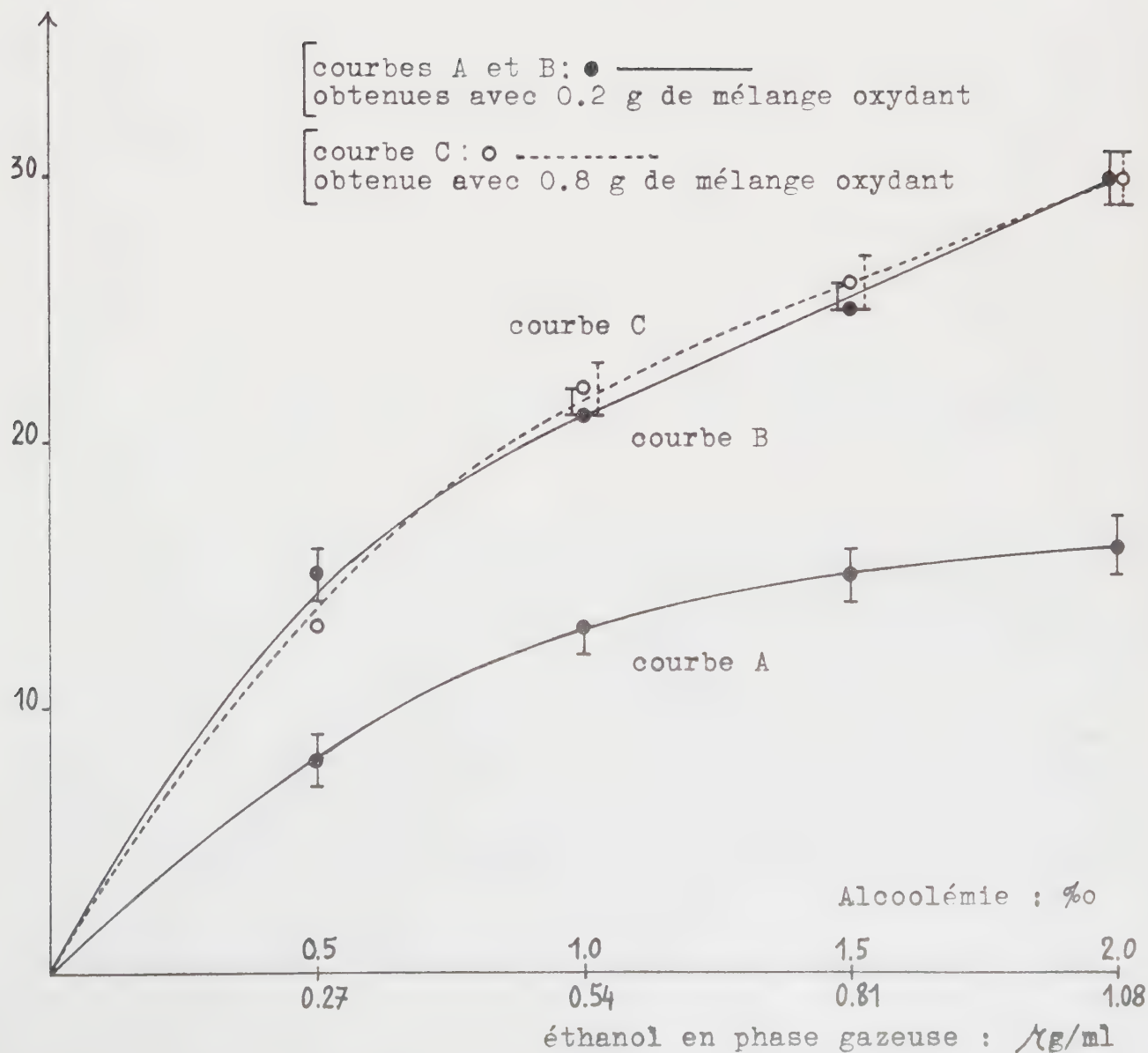
Figure 27

Etalonnage de l'éthanol oxydé :

au moyen du réactif selon 7.1.2. (courbe A)
7.2.2. (courbes B et C)

Longueur de la zone rouge
en fonction de la concentration en éthanol
de la phase gazeuse

longueur
de la
zone rouge :
mm



Le fait de préparer des tubes détecteurs scellés plutôt que de conserver le réactif en poudrier ne fait que retarder un peu cette évolution : le virage au rose apparaissant environ une semaine plus tard.

- Au cours d'une expérience de longue durée, nous mesurons à plusieurs reprises le pH de solutions aqueuses de chlorure d'hydroxylammonium de 1.5, 3.0 et 6.0 g/100 ml ainsi que le pH d'un échantillon d'eau conservé dans les mêmes conditions.

Les mesures sont effectuées sur des échantillons de 8.0 ml contenus dans des récipients de polystyrène.

Nous suivons parallèlement l'évolution du pH de préparations identiques aux précédentes, mais contenant en plus 3.0 g du silicagel servant à préparer le réactif.

Les résultats sont donnés sur le tableau 29 et la figure 28.

Ils nous montrent que les solutions aqueuses de chlorure d'hydroxylammonium présentent une réaction acide qui augmente en fonction du temps.

Ils nous montrent aussi que le silicagel, dont la réaction en présence d'eau est alcaline, relève sensiblement au début de l'expérience le pH des solutions de chlorure d'hydroxylammonium; mais cette influence décroît progressivement au cours du temps pour devenir presque nulle lors des dernières mesures, tandis que le pH de l'eau contenant du silicagel s'élève peu à peu puis se stabilise.

L'instabilité du réactif de l'acétaldéhyde résulte par conséquent de l'effet, sur le bleu de thymol, de l'acidité croissante du chlorure d'hydroxylammonium, laquelle est importante initialement déjà puisqu'on élimine sous vide une grande partie de l'eau lors de la préparation du réactif.

Ceci se trouve confirmé par le fait que des réactifs préparés selon 7.1.2., mais dont les teneurs en chlorure d'hydroxylammonium sont plus élevées, virent au rose d'autant plus rapidement; une préparation à 6 % présente un aspect rosé dès sa préparation.

Nous remarquerons inversement, en préparant des réactifs plus

hydratés (§ 7.2.1.), qu'une teneur plus élevée en eau retarde le virage au rose, l'acidité due au chlorure d'hydroxylammonium se trouvant diminuée par dilution.

7.2. Dosage de l'acétaldéhyde au moyen de tubes détecteurs hydratés à 20 %

7.2.1. Essais préliminaires à la préparation des tubes

- Des dosages gravimétriques du réactif préparé selon 7.1.2. montrent que l'évaporation sous vide élimine pratiquement toute l'eau ajoutée avec la solution de chlorure d'hydroxylammonium, si bien que le réactif ne contient ensuite plus que l'eau se trouvant dans le silicagel avant son utilisation.

- Pour tenter de stabiliser le réactif pendant un certain temps et pour augmenter la sensibilité des tubes détecteurs, nous décidons de préparer un réactif plus hydraté dont la teneur en eau soit connue.

Nous effectuons les essais sur des phases gazeuses d'acétaldéhyde de 0.57 µg/ml.

Nous utilisons des réactifs préparés avec une solution éthanolique de chlorure d'hydroxylammonium au lieu d'une solution aqueuse et du silicagel ayant été préalablement séché 12 heures à 500 °C; la préparation est ensuite hydratée après évaporation sous vide.

- Les résultats sont les suivants :

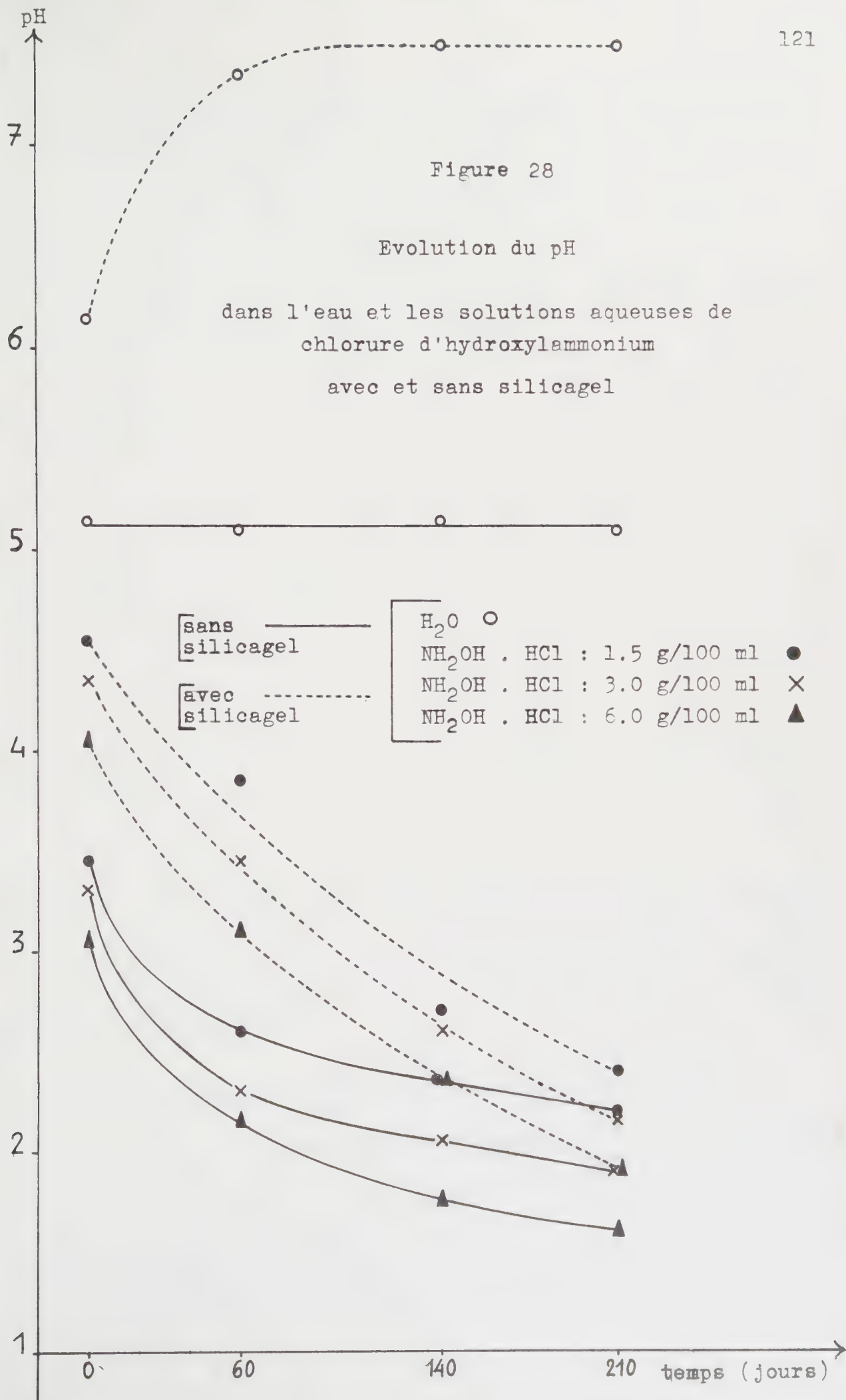
Des déterminations effectuées avec des réactifs dont la teneur en eau est respectivement de 10, 20, 30, 40 et 50 % par rapport à la quantité de silicagel montrent qu'il n'est pas possible de stabiliser le réactif en élevant sa teneur en eau : l'augmentation de la sensibilité au cours du temps est en effet la même pour ces réactifs diversement hydratés.

Nous constatons toutefois, avec la préparation à 10 % d'eau surtout, que le virage au rose faisant suite à cet accroissement de la sensibilité apparaît plus rapidement si le réactif contient moins d'eau.

Tableau 29

Evolution du pH
dans l'eau et les solutions aqueuses de
chlorure d'hydroxylammonium
avec et sans silicagel

Temps (jours)	pH							
	Sans silicagel				Avec silicagel			
	H ₂ O	NE ₂ OH . HCl			H ₂ O	NE ₂ OH . HCl		
		1.5	3.0	6.0		1.5	3.0	6.0
		g/100 ml				g/100 ml		
0	5.15	3.45	3.30	3.05	6.15	4.55	4.35	4.05
60	5.10	2.60	2.30	2.15	7.35	3.85	3.45	3.10
140	5.15	2.35	2.05	1.75	7.50	2.70	2.60	2.35
210	5.10	2.20	1.90	1.60	7.50	2.40	2.15	1.90



Nous remarquons aussi que le fait de conserver le réactif en tubes scellés ne freine que légèrement son évolution quelle que soit sa teneur en eau.

Ces mêmes essais montrent que la sensibilité de la réaction augmente très nettement en passant du réactif préparé selon 7.1.2. à un réactif contenant 10 ou 20 % d'eau, mais qu'elle ne s'élève plus avec des préparations plus hydratées.

A partir d'un taux de 30 % surtout, la portion de tube ayant réagi présente une couleur d'autant moins intense et une limite d'autant moins nette que la teneur en eau est plus élevée. Des essais effectués avec des réactifs contenant respectivement 0.02 et 0.04 % de bleu de thymol montrent qu'il est judicieux de doubler la concentration du bleu de thymol pour compenser l'affaiblissement de la coloration provoquée par hydratation du réactif, ce passage de 0.02 à 0.04 % ne diminuant pas la sensibilité de la réaction.

Nous remarquons cependant, en dépit de cette modification, que les tubes hydratés à 20 % comparés à ceux préparés selon 7.1.2. présentent après réaction un aspect moins homogène et une limite moins nette de la zone virée; de plus, la longueur de celle-ci décroît rapidement tandis qu'elle reste pratiquement inchangée pendant au moins 24 heures avec les tubes préparés selon 7.1.2., la limite de la zone rouge devenant encore plus nette et plus frontale avec le temps.

Nous ne possédons pas de renseignements concernant la reproductibilité des résultats obtenus avec plusieurs réactifs du même âge hydratés à 20 % alors que nous avons observé des valeurs pratiquement semblables (§ 7.1.4.) avec des réactifs du même âge préparés selon 7.1.2.

7.2.2. Préparation des tubes détecteurs hydratés à 20 %

- Nous utilisons les mêmes réactifs Merck que ceux mentionnés au § 7.1.2.
- Pour obtenir 10 g de réactif : 9.0 ml d'une solution éthanolique de chlorure d'hydroxylammonium de 1.0 g/100 ml et 10.0 ml d'une solution éthanolique de bleu de thymol de 40 mg/100 ml sont

versés sur 10 g de silicagel.

- Après évaporation à 70 °C sous vide pendant 15 minutes, nous obtenons une préparation granulaire de couleur rouge à laquelle nous ajoutons 2.0 ml d'eau provoquant immédiatement un virage au jaune orangé.
- Ce réactif, contenant 0.9 % de chlorure d'hydroxylammonium et 0.04 % de bleu de thymol, est ensuite introduit dans des tubes de verre de même dimensions que ceux décrits au § 7.1.2.

7.2.3. Courbes d'étalonnage

- Elles sont effectuées comme indiqué au § 7.1.3. avec un réactif préparé la veille en raison de l'instabilité de celui-ci.
- Les résultats sont donnés sur le tableau 30 et la figure 26 (courbe B) pour l'acétaldéhyde, sur le tableau 31 et la figure 27 (courbes B et C) pour l'éthanol oxydé.

En ce qui concerne l'acétaldéhyde, les courbes A (§ 7.1.3.1.) et B de la figure 26 montrent que l'augmentation de la sensibilité est respectivement de 45, 65 et 72 % pour des phases gazeuses initiales de 0.27, 0.54 et 0.81 µg/ml lorsqu'on passe du premier réactif (§ 7.1.2.) au second hydraté à 20 % (§ 7.2.2.).

Pour l'éthanol oxydé, nous voyons tout d'abord que les courbes B et C de la figure 27, obtenues respectivement avec 0.2 et 0.8 g de mélange oxydant, sont pratiquement confondues car l'influence de la quantité de mélange oxydant sur le taux d'oxydation en acétaldéhyde n'est plus perceptible si l'on passe de la détermination chromatographique (§ 4.2.1.3.) à l'utilisation de tubes détecteurs d'aldéhyde dont la réponse n'est pas linéaire (§ 7.1.3.1.).

D'autre part, en comparant les courbes B et C à la courbe A (§ 7.1.3.2.), nous constatons que l'augmentation de la sensibilité est respectivement de 75, 63, 72 et 88 % pour des phases gazeuses initiales d'éthanol de 0.27, 0.54, 0.81 et 1.08 µg/ml lorsqu'on passe du premier réactif (§ 7.1.2.) au second hydraté à 20 % (§ 7.2.2.).

- En considérant les trois modes d'étalonnage représentés sur la figure 27 par les courbes A, B et C, nous constatons que la courbe B présente le plus d'intérêt car elle montre une sensibilité plus grande que la courbe A et elle est obtenue avec beaucoup moins de mélange oxydant que la courbe C.

Les trois modes d'étalonnage nécessitent cependant des tubes détecteurs d'aldéhyde fraîchement préparés.

Tableau 30

Etalonnage de l'acétaldéhyde
(au moyen du réactif selon 7.2.2.)

Acétaldéhyde en phase gazeuse	Longueur de la zone rouge	
$\mu\text{g/ml}$	mm	
	x_i	$\bar{x}$
0.14	14 13 13 13 13	13
0.27	23 25 25 23 24	24
0.41	33 31 32 31 32	32
0.54	41 43 41 41 41	41
0.81	55 55 53 53 54	54

Tableau 31

Etalonnage de l'éthanol oxydé
(au moyen du réactif selon 7.2.2.)

Ethanol en phase gazeuse		Longueur de la zone rouge			
Alcoolémie ‰	Concentration µg/ml	mm			
		Quantité de mélange oxydant			
		0.2 g		0.8 g	
		x_i	$\bar{x}$	x_i	$\bar{x}$
0.5	0.27	16	15	13	13
		14		13	
		15		13	
		15		13	
		15		13	
1.0	0.54	22	21	22	22
		21		23	
		21		22	
		21		21	
		21		22	
1.5	0.81	25	25	25	26
		26		27	
		25		26	
		25		27	
		25		26	
2.0	1.08	29	30	29	30
		31		30	
		29		31	
		29		29	
		30		30	

Chapitre 8

CONCLUSION

- L'étude que nous avons effectuée démontre que l'utilisation d'un mélange de cérinitrate d'ammonium (oxydant) et de palladium à 10 % sur sulfate de baryum (catalyseur) permet d'oxyder rapidement des vapeurs d'éthanol à température ambiante, le principal produit d'oxydation étant l'acétaldéhyde.

Cette oxydation en acétaldéhyde est reproductible et proportionnelle, à raison de 60 % environ, à la concentration en éthanol de la phase gazeuse initiale jusqu'à une valeur de celle-ci correspondant à une alcoolémie de 1.5 ‰.

Cette étude a été réalisée en majeure partie par chromatographie gazeuse, l'appareil étant équipé de détecteurs à ionisation de flamme et de colonnes de verre remplies de Porapak Q. Elle a été complétée par des expériences effectuées à l'aide d'un traceur : l'éthanol-1-Cl4 en mesurant l'activité radioactive par scintillation liquide.

- L'acétaldéhyde, formé par oxydation de l'éthanol, peut être dosé à l'aide de tubes détecteurs d'aldéhyde préparés en déposant du chlorure d'hydroxylammonium et du bleu de thymol sur du silicagel.

La courbe d'étalonnage obtenue, en exprimant la longueur de la portion de tube ayant viré au rouge en fonction du taux d'alcoolémie, montre une sensibilité satisfaisante mais elle n'est pas linéaire.

De plus, en raison de leur instabilité, ces tubes doivent être fraîchement préparés.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. ROLLA N. HARGER and ROBERT B. FORNEY
5th International Conference on Alcohol and Traffic Safety,
Freiburg 1969, II 73 - II 78
2. P.C. NOORDZIJ, Psychol. drs.
Measuring Devices and Methods for Determining Blood Alcohol
Concentration, 1969
Institute for Road Safety Research SWOV
3. P. R. ASHURST, B. Sc.
J. Inst. Brewing, 1963, 69, 457 - 459
4. F. R. DUKE and G. FREDERICK SMITH
Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 1940, 12, 201 - 203
5. J. LAMOND
Analyst, 1949, 74, 560 - 561
6. FREDERICK R. DUKE
Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 1945, 17, 572 - 573
7. ROBERT J. MOTZ
Rev. Int. Choc., 1967, 22, 4, 133 - 135
8. V. W. REID and D. G. SALMON
Analyst, 1955, 80, 704 - 705
9. V. W. REID and R. K. TRUELOVE
Analyst, 1952, 77, 325 - 328
10. L. BREWSTER YOUNG and WALTER S. TRAHANOVSKY
J. Am. Chem. Soc., 1969, 91, 18, 5060 - 5068

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

11. MICHAEL ARDON
J. Chem. Soc., 1957, 1811 - 1815
12. FRITZ FEIGL, Eng., D. Sc.
Spot Tests in Organic Analysis
Elsevier Publishing Company, 1960, 6th Edition, 352 - 353
- 13 Documenta GEIGY
- 14 ROBERT L. MAUTE and M. L. OWENS, Jr.
Anal. Chem., 1956, 28, 1312 - 1314
- 15 LEON PALFRAY et SUZANNE TALLARD
C. R. Acad. Sci., 1934, 199, 4, 296 - 298
- 16 YOSHITAKA KOBAYASHI
Yûki Gôsei Kagaku Kyôkai Shi, 1958, 16, 625 - 629

ABREVIATIONS

S	surface du pic exprimée en unités Disc
UD	unités Disc
AS	atténuation de sensibilité
x_i	valeur individuelle
$\bar{x}$	valeur moyenne
s_{x_i}	écart-type individuel
Lc P = 95 %	limites de confiance pour une probabilité de 95 %
DPM	désintégrations par minute
CPM	coups par minute
BT	bleu de thymol

TABLE DES MATIERES

pages :

1	INTRODUCTION	1
2	CHOIX D'UN SYSTEME D'OXYDATION DE L'ETHANOL	3
2.1.	Choix du cérinitrate d'ammonium : $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6](\text{NH}_4)_2$ comme agent oxydant de l'éthanol	3
2.1.1.	Le cérinitrate d'ammonium en solution aqueuse	3
2.1.2.	Complexation de l'éthanol par le cérinitrate d'ammonium	3
2.1.2.1.	Formation du complexe rouge : $[\text{Ce}(\text{OC}_2\text{H}_5)(\text{NO}_3)_5](\text{NH}_4)_2$	4
2.1.2.2.	Stabilité du complexe rouge	4
2.1.3.	Oxydation de l'éthanol par le cérinitrate d'ammonium	5
2.2.	Choix d'un catalyseur d'oxydation : le palladium (Pd^0) sur sulfate de baryum	6
2.2.1.	Expérience préliminaire	6
2.2.2.	Expérience quantitative	6
3	ETUDE ANALYTIQUE PAR CHROMATOGRAPHIE GAZEUSE DE L'ETHANOL, DE L'ACETALDEHYDE ET DE L'ACIDE ACETIQUE	10
3.1.	Appareillage et mode opératoire	10
3.1.1.	Appareillage	10
3.1.2.	Mode opératoire	11
3.2.	Etude en phase aqueuse	13
3.2.1.	Courbes d'étalonnage de l'éthanol, de l'acétaldéhyde et de l'acide acétique	13
3.2.1.1.	Courbe de l'éthanol	13
3.2.1.2.	Courbe de l'acétaldéhyde	13
3.2.1.3.	Courbe de l'acide acétique	17
3.2.2.	Détermination par rapport à des solutions d'éthanol	17
3.2.2.1.	Détermination de l'acétaldéhyde : Etablissement de K_1	17

TABLE DES MATIERES

pages :

3.2.2.2.	Détermination de l'acide acétique : Etablissement de K_2	23
3.3.	Etude en phase gazeuse : Courbes d'étalonnage de l'éthanol et de l'acétaldéhyde	25
3.3.1.	Concentrations en éthanol des phases gazeuses produites par le simulateur en fonction des taux d'alcoolémie	27
3.3.1.1.	Concentrations obtenues pour diverses températures du simulateur contenant une solution aqueuse d'éthanol de 3.39 mg/ml	27
3.3.1.2.	Concentrations obtenues avec des solutions aqueuses d'éthanol diversement concentrées introduites dans le simulateur thermostatisé à 22.0 °C	28
3.3.2.	Concentrations en acétaldéhyde des phases gazeuses produites à la température de 22.0 °C en fonction de celles des phases liquides introduites dans le simulateur	32
4	ETUDE PAR CHROMATOGRAPHIE GAZEUSE DE L'OXYDATION CATALYTIQUE DE L'ETHANOL EN PHASE GAZEUSE A TEMPERATURE AMBIANTE	39
4.1.	Mode opératoire : complément	39
4.2.	Oxydation en acétaldéhyde	41
4.2.1.	Recherche des conditions permettant d'obtenir le taux maximum d'éthanol oxydé en acétaldéhyde	41
4.2.1.1.	Influence des proportions relatives d'oxydant et de catalyseur	41
4.2.1.2.	Influence d'une granulation plus ou moins fine du mélange oxydant	42
4.2.1.3.	Influence de la quantité de mélange oxydant	45
4.2.2.	Courbes d'étalonnage : Ethanol initial, oxydé en acétaldéhyde et non oxydé en fonction du taux d'alcoolémie	47
4.2.2.1.	Expériences comparatives au moyen de colonnes oxydantes longues de 2, 3 et 4 cm	47
4.2.2.2.	Expériences complémentaires au moyen de colonnes oxydantes longues de 3 cm	57
4.2.2.3.	Reproductibilité du taux d'oxydation de l'éthanol en acétaldéhyde pour une alcoolémie de 0.75 ‰	61
4.2.3.	Influence de deux facteurs sur le taux d'acétaldéhyde	67
4.2.3.1.	Influence de la vitesse de passage de la phase gazeuse sur le tube oxydant	67
4.2.3.2.	Influence de la température	68

TABLE DES MATIERES

pages :

4.3.	Oxydation en acide acétique	71
4.3.1.	Mise en évidence de l'acide acétique	74
4.3.1.1.	Mise en évidence par saturation préalable de la colonne chromatographique	74
4.3.1.2.	Mise en évidence par oxydations répétées sur le même tube oxydant	76
4.3.1.3.	Essai de mise en évidence au moyen d'une phase gazeuse initiale d'acétaldéhyde	79
4.3.2.	Essai de détermination de l'acide acétique au moyen d'une colonne chromatographique de Porapak Q silanisé	79
5	ETUDE PAR CHROMATOGRAPHIE GAZEUSE DE L'INFLUENCE DES CONSTITUANTS DU MELANGE OXYDANT SUR UNE PHASE GAZEUSE D'ETHANOL OU D'ACETALDEHYDE	82
5.1.	Influence de l'oxydant et du catalyseur seuls à 0,20 et 150 °C	82
5.2.	Influence du catalyseur seul à 150 °C en atmosphère d'azote	83
5.3.	Influence d'un mélange : oxydant-sulfate de baryum à 20 °C	89
6	ETUDE DE L'OXYDATION A L'AIDE D'UN TRACEUR : L'ETHANOL-1-Cl4 A 20 ET A 150 °C. MESURE DE L'ACTIVITE RADIOACTIVE PAR SCINTILLATION LIQUIDE	92
6.1.	Produits utilisés	92
6.2.	Appareillage	92
6.3.	Mode opératoire	93
6.3.1.	Préparation des échantillons	94
6.3.2.	Comptage des échantillons	95
6.4.	Calculs	96
6.5.	Résultats	98
6.5.1.	Présentation des résultats (activités corrigées)	98
6.5.2.	Pureté radiochimique de l'éthanol-1-Cl4 utilisé et validité des cinq dernières réactions d'oxydation	99
6.5.3.	Conclusions	107
6.5.3.1.	Oxydations effectuées à 20 °C	107
6.5.3.2.	Oxydations effectuées à 150 °C	108
7	DOSAGE DE L'ACETALDEHYDE FORME PAR OXYDATION DE L'ETHANOL	110

TABLE DES MATIERES

pages :

7.1.	Dosage de l'acétaldéhyde au moyen de tubes détecteurs à faible teneur en eau	110
7.1.1.	Essais préliminaires à la préparation des tubes	111
7.1.2.	Préparation des tubes détecteurs	111
7.1.3.	Courbes d'étalonnage	112
7.1.3.1.	Courbe d'étalonnage de l'acétaldéhyde : Longueur de la zone rouge en fonction de la concentration en acétaldéhyde de la phase gazeuse	112
7.1.3.2.	Courbe d'étalonnage de l'éthanol oxydé : Longueur de la zone rouge en fonction du taux d'alcoolémie	112
7.1.4.	Stabilité du réactif de l'acétaldéhyde	115
7.2.	Dosage de l'acétaldéhyde au moyen de tubes détecteurs hydratés à 20 %	119
7.2.1.	Essais préliminaires à la préparation des tubes	119
7.2.2.	Préparation des tubes détecteurs hydratés à 20 %	122
7.2.3.	Courbes d'étalonnage	123
8.	CONCLUSION	127
	REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	128
	ABREVIATIONS	130

